EPS
ANN 13 (2)

DR. 2 Nº 714

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLVII.

DE L'IMPRIMERIE DE Ve. THUAU,
rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME QUARANTE-SEPTIÈME.

A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, rue et place de l'Ecole-de-Médecine, n° 13.

1831.

Digitized by the Internet Archive
in 2019 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/s3id13208160

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Du *Carbonate de chaux cristallisé, et de l'Action simultanée des matières sucrées ou mucilagineuses sur quelques oxides métalliques, par l'intermédiaire des alcalis et des terres.*

Par M. Becquerel.

§ Ier. *Du Carbonate de chaux cristallisé.*

Dans les recherches électro-chimiques auxquelles je me livre depuis long-temps, je m'applique non-seulement à découvrir les procédés à l'aide desquels on peut faire naître à l'aide des forces électriques, dans certaines dissolutions, des affinités entre les élémens qu'elles renferment, de manière à produire des composés particuliers; mais encore à déterminer les actions spontanées, qui ont lieu quelquefois entre les mêmes élémens, quand on les dispose convenablement. Toutes les observations

de ce genre intéressent le chimiste, puisqu'elles lui indiquent que des corps, dans telle ou telle situation, éprouvent des réactions propres à amener leur décomposition, ou leur combinaison avec d'autres corps; il peut dès-lors diriger convenablement leurs affinités pour obtenir des résultats qui étendent le domaine de la science. Les expériences rapportées dans ce Mémoire, viennent à l'appui des réflexions que je viens de présenter.

Je cherchais depuis long-temps les moyens de soumettre les substances organiques à l'action des courans électriques, dans l'espoir d'arriver à connaître la cause de quelques-uns des phénomènes de la nature organique, tels que la fermentation. Les essais que je tentai sur le sucre et l'alcool n'eurent d'abord aucun résultat; cependant je continuai mes recherches dans l'espoir du moins de découvrir quelque chose à cet égard, puisqu'il ne s'agissait que d'enlever aux corps soumis à l'expérience un ou plusieurs de leurs élémens, action que l'on peut toujours produire avec les courans. J'eus l'idée qu'en présentant au composé qui se forme, une base avec laquelle il pût se combiner, j'arriverais peut-être au but où je tendais. Je répétai à cet effet les expériences de Cruiskans et de Daniell sur la formation du carbonate de chaux dans une dissolution de sucre et de chaux, dont on n'a encore donné aucune explication. Je vis sur-le-champ qu'il était possible de reproduire le même phénomène avec les courans électriques, et de reconnaître les changemens que le sucre éprouvait.

On sait que si l'on expose à l'air une dissolution de sucre et de chaux, dans un vase à large ouverture, la surface se recouvre de petits cristaux qui se précipitent

au fond du vase et sont bientôt remplacés par d'autres, et cela jusqu'à ce que toute la chaux soit séparée; ces cristaux, qui sont souvent cannelés par suite de la réunion de plusieurs autres, affectent ordinairement la forme d'un rhomboèdre très-aigu. Voilà tout ce que l'on sait sur la formation du carbonate de chaux dans la dissolution de sucre et de chaux. (Annales de Chimie et de Physique. Tome X, page 219.)

Les cristaux qui se forment à la surface du liquide sont-ils dus à l'absorption de l'acide carbonique de l'air, ou aux changemens qui s'opèrent dans les parties constituantes du sucre, en raison de leur réaction sur la chaux et l'oxigène de l'air? Dans le cas où le phénomène s'opérerait suivant ce dernier mode, que deviennent les parties du sucre, qui n'ont pas servi à la formation de l'acide carbonique? se produit-il de l'alcool ou de l'acide acétique? Les expériences suivantes vont nous donner la solution de ces diverses questions.

On prend trois tubes recourbés en *U*, dans lesquels on verse une dissolution qui renferme une partie de chaux, seize parties de sucre et cent parties d'eau. On place au fond de ces tubes un petit tampon de coton pour séparer les liquides contenus dans les deux branches; puis l'on place dans chacune d'elles une lame de platine communiquant avec l'un des pôles de l'appareil voltaïque, chargé avec une dissolution légère de sel marin, contenant un centième d'acide sulfurique; enfin toutes les ouvertures des tubes sont fermées avec du mastic. Le premier tube est soumis à l'action de trois élémens d'une pile faiblement chargée, le deuxième de six,

le troisième de douze. L'eau ne tarde pas à se décomposer dans les deux derniers ; il y a dégagement abondant de gaz hydrogène au pôle négatif, tandis que l'on aperçoit à peine quelques bulles de gaz oxigène au pôle positif. Ce gaz est donc absorbé par les élémens du sucre, dans la branche positive ; la liqueur se colore peu à peu et prend une couleur légèrement brune ; au bout de huit ou dix jours, si l'on a eu soin de renouveler le liquide de la pile, il se forme dans la branche positive du tube, soumis à l'action de douze élémens, un précipité de carbonate de chaux, présentant çà et là quelques petits cristaux ; les deux autres tubes, dans le même temps, n'ont rien présenté de semblable. Mais il est probable que si l'expérience eût été continuée, on aurait obtenu également un précipité de carbonate de chaux. On voit par ce premier résultat, qu'un courant d'une certaine intensité peut servir à décomposer l'eau et le sucre, de manière à produire du gaz hydrogène et de l'acide carbonique, qui se combine avec la chaux. On conçoit parfaitement que si l'on eût employé un courant suffisamment énergique, pour que son action sur l'acide carbonique l'emportât sur celle du même acide pour la chaux, le carbonate de chaux aurait été lui-même décomposé ; la chaux se serait rendue au pôle négatif. Cette observation, dont j'ai eu occasion dans plusieurs circonstances semblables de constater l'exactitude, montre combien les recherches électro-chimiques, présentent de difficultés quand il s'agit de former des combinaisons.

Si l'on avait toujours la possibilité d'employer des courans d'une énergie constante, on aurait des effets

semblables et les difficultés que je viens de signaler disparaîtraient ; mais l'intensité de ces courans est soumise à tant de variations, que l'on n'est jamais certain d'opérer dans des circonstances identiques. Néanmoins, en soumettant successivement la même dissolution à l'action de 3, 4 et 5 élemens d'une pile voltaïque, on a des points de comparaison qui suffisent presque toujours pour opérer dans des circonstances qui sont approximativement les mêmes. L'expérience électro-chimique que j'ai rapportée précédemment pour la formation du carbonate de chaux, n'est pas celle qui m'a servi à analyser le phénomène; voici la méthode qu'il convient d'employer.

On prend un petit bocal rempli d'eau de baryte, où plongent deux tubes remplis comme à l'ordinaire, dans leurs parties inférieures, d'argile humectée d'eau, ou d'une dissolution légère de baryte; l'un de ces tubes est rempli d'une dissolution de chaux et de sucre dans les proportions indiquées plus haut, et l'autre d'une dissolution de sulfate de cuivre. Dans le premier plonge une lame de platine, communiquant avec le pôle positif d'une pile composée de plusieurs élémens, chargée avec une dissolution légère de sel marin, et dans l'autre, une lame de cuivre en communication avec le pôle négatif de la même pile.

Les tubes sont fermés avec du mastic dans leurs parties supérieures, afin d'éviter l'action de l'air sur la dissolution. Deux effets se produisent dans cet appareil, réaction sur les élémens du sucre, de l'oxigène de l'eau et de l'oxigène provenant de la réduction du cuivre au pôle négatif; le sulfate de cuivre est décomposé, le cuivre se précipite sur la lame de même métal, tandis que

l'oxigène et l'acide sulfurique sont transportés hors du tube négatif. L'acide sulfurique est arrêté par la baryte, avec laquelle il forme un précipité insoluble; l'oxigène se rend seule au pôle positif et concourt avec l'oxigène de l'eau à la formation de l'acide carbonique et des autres composés. Cet appareil doit être employé toutes les fois qu'il s'agit de fournir aux élémens qui se trouvent dans la dissolution plus d'oxigène que ne peut en fournir la décomposition de l'eau. La dissolution de chaux et de sucre prend également une légère teinte brune; après huit ou dix jours d'expérience, et quelquefois avant, on commence à apercevoir sur la lame de platine des petits cristaux prismatiques, terminés par des sommets dièdres, qui continuent à croître tant qu'il reste de la chaux dans la dissolution. Je dois faire remarquer que la formation des cristaux est soumise à un certain état de la dissolution qu'il m'a été impossible de déterminer; aussi se passe-t-il souvent un temps assez long sans que l'on aperçoive des cristaux sur la lame de platine. Quand la chaux a été entièrement enlevée, l'opération est alors terminée, et l'oxigène commence à se dégager; les cristaux de carbonate de chaux disparaissent peu à peu, et au bout de deux ou trois jours il n'en reste plus vestige. Nous verrons plus loin la cause de cette disparution. Les cristaux obtenus, soit par l'action de l'air sur la dissolution de chaux et de sucre, soit par le procédé électro-chimique, s'effleurissent à l'air et se décomposent peu à peu dans l'eau, sans que celle-ci acquiert la propriété acide ou alcaline; la chaleur accélère cette décomposition; de plus il est facile de prouver, en les fesant chauffer dans un tube, qu'ils renferment de

l'eau de cristallisation : ils sont donc composés de carbonate de chaux et d'eau. Ils appartiennent en outre au système de l'arragonite. Les inclinaisons des faces du prisme, mesurées par M. Dufresnoy avec un goniomètre à réflexion, sont de 96 à 97°, et de 84 à 83.

C'est un fait assez remarquable que de voir une substance insoluble dans l'eau, s'y décomposer, tandis qu'elle n'éprouve aucun changement dans un liquide qui ne la dissout pas non plus, mais qui renferme une partie des élémens nécessaires à sa formation.

La formation du carbonate de chaux hydraté, exige de grandes précautions ; il faut éviter qu'il ne passe de l'acide sulfurique dans la dissolution de chaux et de sucre, ce qu'on fait en regardant de temps à autre si la baryte du bocal n'est pas saturée ; le courant doit être suffisamment énergique pour que le cuivre soit précipité assez abondamment à l'état métallique sur la lame du même métal ; dans le cas où il ne se précipiterait que du protoxide de cuivre, il faudrait augmenter l'intensité de la pile ; enfin, l'argile qui sert à fermer les parties inférieures des tubes doit être lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, pour enlever tous les corps étrangers solubles, dont les élémens, par suite de l'action de la pile, pourraient réagir sur le sucre et la chaux. Les cristaux formés spontanément à l'air appartiennent au système de l'arragonite, comme ceux produits par le procédé électro-chimique que je viens de faire connaître.

Pour obtenir des cristaux d'une certaine dimension, il faut renouveler la dissolution à plusieurs reprises, aussitôt que la chaux a été transformée en carbonate.

J'ai remarqué souvent que les cristaux sont d'autant

moins prononcés que la dissolution de sucre et de chaux est plus concentrée.

Je ne parlerai pas ici du mode d'action de la baryte et de la strontiane sur le sucre, parce que les expériences ne sont pas encore terminées.

Quant aux alcalis, leur carbonate se forme avec beaucoup de facilité dans l'eau et le sucre, soit par l'action spontanée, soit par celle des courans.

La gomme qui renferme à peu près les mêmes parties constituantes que le sucre, devait donner, suivant toutes les probabilités, les mêmes produits que lui; car soumise à l'action des courans, l'arrangement des parties constituantes n'a plus d'influence sur la formation des nouveaux composés. L'expérience est venue confirmer cette conjecture : lorsque l'on soumet à l'action du courant une dissolution de gomme et de chaux dans l'eau, dans les mêmes proportions que celles qui ont été données pour le sucre et la chaux, on trouve qu'au bout de huit ou dix jours, la lame positive de platine est recouverte de petits cristaux de chaux carbonatée, absolument semblables à ceux produits par les mêmes moyens, dans la dissolution de chaux et de sucre.

Nous voyons donc maintenant que la réaction sur les élémens du sucre ou de la gomme, de l'oxigène provenant de la décomposition de l'eau et de la réduction de l'oxide de cuivre, ainsi que l'action du courant, qui attire sur la lame positive l'acide carbonique, concourent l'une et l'autre à la formation et à la cristallisation du carbonate hydraté de chaux; à la cristallisation, parce que l'acide carbonique à l'état naissant se combine sans trouble avec la chaux. Le sucre ou la gomme a fourni

dans ces diverses expériences du carbone et probablement de l'eau de cristallisation pour le carbonate; que sont donc devenues les parties qui n'ont pas été employées? ont-elles servi à former de l'alcool ou de l'acide acétique? L'expérience va répondre à cette question. Si l'on évapore à siccité la dissolution qui a formé le carbonate hydraté de chaux, et que l'on traite le résidu par l'acide sulfurique, on obtient un dégagement d'acide acétique, faible à la vérité, mais suffisant pour prouver que les parties du sucre qui n'ont pas été employées à produire de l'acide carbonique et de l'eau de cristallisation, ont formé de l'acide acétique. Nous verrons plus loin un autre moyen de confirmer ce fait.

J'ai dit que les cristaux de chaux carbonatée, quand on continuait l'expérience après que toute la chaux avait été employée, finissaient par disparaître. Deux causes peuvent y contribuer : l'absence de la chaux et du sucre dans la dissolution en est déjà une, puisque les cristaux se décomposent dans l'eau; la décomposition de l'acétate de chaux par le courant est la seconde; car l'acide acétique, étant attisé sur la lame positive, réagit sur le carbonate de chaux, et en dégage l'acide carbonique. Peut-être aussi se forme-t-il de l'acide carbonique, qui dissout le carbonate de chaux.

§ II. *De l'action simultanée des matières sucrées et mucilagineuses sur les oxides métalliques, par l'intermédiaire des alcalis et des terres.*

Les observations précédentes m'engagèrent à examiner une autre question, qui, quoique du ressort de la chimie ordinaire, a des rapports directs avec elle. On

a vu qu'en présentant de l'oxigène au sucre et à la chaux ou à un alcali dissout dans l'eau, il se formait du carbonate de chaux, ou un carbonate alcalin; il en résulte que si l'une de ces bases étant en dissolution dans l'eau avec le sucre, on met en présence de ces corps un oxide facilement réductible, il pourrait y avoir formation d'un carbonate et d'un acétate alcalin ou terreux, et réduction de l'oxide. L'expérience vient à l'appui de cette conjecture. Je vais entrer dans quelques détails sur ce mode de décomposition, qui n'est pas sans importance pour la chimie, comme on en jugera par les conséquences qui en découlent.

Voguel (*Journal de Pharmacie*, tome I, page 241) a fait voir que beaucoup de sels métalliques peuvent être décomposés par un grand nombre de substances du règne organique. Suivant ce chimiste, le principe sucré se trouve au premier rang. Ayant traité plusieurs de ces sels à la température de l'eau bouillante, il a obtenu les résultats suivans : la dissolution de l'acétate de cuivre est décomposée par le sucre; l'acide acétique se dégage, il se précipite du protoxide de cuivre, et la liqueur surnageante est un proto-acétate de cuivre. Les autres espèces de sucre partagent jusqu'à un certain point cette propriété décomposante. La gomme arabique ne décompose pas ce sel; le sulfate de cuivre, au lieu de protoxide, donne un précipité de cuivre métallique; les sels de fer, de zinc, d'étain et de manganèse sont indécomposables par le sucre; le deutoxide de mercure passe à l'état de proto-chlorure; le muriate d'or et le nitrate d'argent sont très-facilement décomposables par le sucre; le péroxide de mercure est ramené à l'état de protoxide; les

oxides de plomb sont très-solubles dans une dissolution de sucre; enfin, Voguel a avancé que dans toutes les désoxidations opérées par le sucre, il se forme de l'eau aux dépens de l'oxigène du métal et de l'hydrogène du sucre. Tel est le résultat de ses expériences touchant l'action des substances végétales sur les sels métalliques : Guidé par mes recherches électro-chimiques, j'ai suivi une autre marche pour déterminer l'action de ces substances sur les oxides métalliques; j'ai fait réagir immédiatement ces derniers sur le sucre, par l'intermédiaire des terres et des alcalis.

Si l'on traite, à l'aide de la chaleur, par l'eau et la chaux l'hydrate de cuivre nouvellement précipité, l'oxide devient noir et passe probablement à l'état anhydre; mais si l'on ajoute une très-petite quantité de sucre ordinaire, un dixième par exemple du poids de l'hydrate, une portion de l'oxide se dissout et la liqueur prend une couleur bleue, semblable à celle de la dissolution de l'oxide de cuivre dans l'ammoniaque. Le miel et le sucre de lait jouissent de la même propriété, qui paraît propre aux matières sucrées. La potasse et la soude se comportent de même que la chaux, seulement leur faculté dissolvante est plus forte; la baryte et la strontiane ne possèdent cette propriété qu'à un degré très-faible; ainsi la potasse, la soude et la chaux, jouissent donc de la propriété de dissoudre même à froid le deutoxide de cuivre, quand elles se trouvent en contact avec une matière sucrée. Voilà un caractère tranché qui sert à reconnaître cette matière dans une solution de composés organiques.

La gomme est loin de produire un effet semblable,

comme nous allons le voir. Les alcalis et les terres ne précipitent pas la dissolution de gomme dans l'eau; mais l'on ajoute du deutoxide de cuivre à l'état d'hydrate, il se forme aussitôt un précipité floconneux blanc de gomme et d'oxide de cuivre. Si l'on ajoute suffisamment d'oxide, on peut précipiter par ce moyen toute la gomme : c'est sous l'influence de la potasse que cet effet se produit. Quand la dissolution renferme en outre une petite quantité de matière sucrée, celle-ci réagit aussitôt sur l'excès d'oxide de cuivre, le dissout et colore en bleu la dissolution. Cette propriété de la gomme, qui diffère essentiellement de celle du sucre, dans les mêmes circonstances, nous fournit un moyen très-simple de reconnaître la présence de l'une et de l'autre dans une dissolution composée de produits organiques. On commence par dissoudre dans le liquide un excès de potasse, puis on ajoute du deutoxide de cuivre également en excès, qui précipite toute la gomme : dans le cas où il y a une matière sucrée, la dissolution se colore aussitôt en bleu; par exemple, le mucilage que l'on obtient par une décoction de farine de graine de lin, donne par la potasse et l'hydrate de cuivre un précipité analogue à celui de la gomme et de l'hydrate de cuivre, et la dissolution se colore légèrement en bleu, comme si elle renfermait un peu de matière sucrée. Cette dernière réaction est-elle due au mucilage que renferme la graine de lin ? Je ne le pense pas, car ce mucilage, quand il est isolé des autres substances contenues dans la graine, ne jouit pas de la propriété de dissoudre de l'oxide de cuivre, par l'intermédiaire de la potasse. Il paraîtrait, d'après cela, que la décoction de graine de lin renferme une petite

quantité de matière sucrée. M. Vauquelin, dans l'analyse qu'il a faite de la graine de lin, n'a pas fait mention de matière sucrée; cette substance s'y trouve peut-être en si petite quantité, qu'il fallait une réaction très-sensible pour en constater la présence. Le procédé que je viens d'indiquer, en raison de sa sensibilité et de la facilité avec laquelle on le met en pratique, pourra être de quelque utilité aux botanistes et à la chimie organique. Les résultats que je viens d'exposer s'obtiennent à la température ordinaire; mais si l'on soumet les dissolutions à l'action de la chaleur, les effets changent.

Prenons une dissolution de sucre de canne, de potasse et de deutoxide dans l'eau, dans des proportions telles que le sucre et la potasse soient 4 ou 5 fois plus considérables en poids que le deutoxide, la couleur bleue change aussitôt que l'ébullition commence; elle devient verte, vert jaune, jaune rouge, puis rouge; tout le deutoxide est alors changé en protoxide qui n'éprouve plus aucun changement, quelle que soit la durée de l'ébullition. Si l'on ajoute successivement de l'oxide de cuivre jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de protoxide, on parvient à décomposer entièrement tout le sucre, et il ne reste plus dans la dissolution que du carbonate de potasse et une petite quantité d'acétate de la même base, comme on pouvait le prévoir en raison des observations électro-chimiques exposées précédemment. On reconnaît la présence de l'acide acétique en versant de l'acide sulfurique sur le résidu de la dissolution évaporée à siccité. Le sucre de lait se comporte à froid comme le sucre ordinaire, à l'égard du cuivre et de la potasse; mais si l'on traite la dissolution par la chaleur, l'oxide de cuivre

passe à l'état de protoxide, puis est réduit à l'état métal lique; effet que l'on n'obtient jamais avec le sucre de canne : outre les différences entre les propriétés chimiques, qui existent entre les deux substances, celle que je viens d'indiquer peut encore servir à les distinguer l'une de l'autre.

Voulant constater s'il se dégageait ou non de l'alcool pendant la réaction du sucre sur l'oxide de cuivre et l'alcali, à l'aide de la chaleur, j'ai fait l'expérience suivante : la dissolution a été mise dans une cornue au col de laquelle était adapté un ballon, puis soumise à l'ébullition; il s'est condensé dans le ballon de l'eau qui ne renfermait pas d'alcool.

Les oxides d'or, d'argent et de platine soumis aux mêmes expériences que l'oxide de cuivre, sont réduits à l'état métallique, comme par le procédé de Vogel. Les oxides de fer, de zinc, de cobalt, de nikel, n'éprouvent aucun changement quand on les traite par la potasse et le sucre de lait. Si l'on traite par la chaleur 3 grammes de deutoxide de mercure avec 7 grammes de sucre de lait, 9 de potasse et 10 d'eau, le mercure est réduit à l'état métallique, sous forme de pâte : le métal se trouve alors dans un grand état de division, en raison de l'eau interposée entre ses parties. On peut se servir de cette pâte pour fixer le mercure sur le verre, sans l'intermédiaire de l'étain. Il suffit, pour cela, d'étendre la pâte en couches très-minces et de chauffer légèrement le verre : la chaleur chasse une partie de l'eau, et l'autre partie sert d'intermédiaire entre le verre et le mercure, pour faire adhérer ce dernier. L'adhérence est assez forte pour empêcher qu'un choc un peu fort imprimé au verre ne dé-

tache le métal. Je crois qu'une des causes de l'adhérence doit être attribuée aussi à la présence d'une petite quantité d'oxide de mercure dans le métal ; car l'on sait, d'après les expériences de M. Dulong, que le mercure peut adhérer au verre en raison de l'oxide qu'il renferme. On parvient, par le même procédé, à fixer sur le verre les amalgames d'or et d'argent : je n'en fais mention ici, que parce qu'il pourrait se faire qu'on eût besoin de semblables surfaces métalliques, dans des expériences sur la lumière ou la chaleur.

La chaux, la baryte et la strontiane ne se comportent pas comme les alcalis à l'aide de la chaleur, par rapport à l'oxide de cuivre et aux matières sucrées. Nous avons vu que les alcalis font passer l'oxide, suivant la nature de la matière sucrée, à l'état de protoxide ou bien à l'état métallique : la chaux, qui dissout facilement cet oxide par l'intermédiaire des mêmes matières, ne jouit pas de la propriété d'opérer une de ces deux réductions par l'aide de la chaleur ; elle détermine un précipité jaune orangé, formé de protoxide de cuivre et de chaux, dont on connaît aisément la nature en le traitant par l'ammoniaque. La baryte et la strontiane donnent lieu également à la formation d'un proto-cuprate de baryte et de strontiane ; l'action spontanée produit les mêmes effets, et l'on peut même s'en servir pour accélérer la formation des cristaux de carbonate de chaux ; car le deutoxide de cuivre, en passant à l'état de protoxide, cède une partie de son oxigène au carbone ; l'acide carbonique se combine alors avec la chaux, et il se précipite sur les parois du vase un proto-cuprate de chaux orangé.

On peut obtenir également du proto-cuprate de potasse et de soude ; je me borne seulement à les indiquer ici, parce que j'ai l'intention de présenter plus tard, avec plus de détails, toutes les circonstances de leur formation.

Les résultats assez nombreux consignés dans ce Mémoire montrent que je cherche, autant qu'il est possible, à appliquer des observations électro-chimiques nouvelles, aux phénomènes chimiques qui peuvent avoir des rapports directs ou indirects avec elles : c'est la seule marche à suivre, je crois, pour découvrir jusqu'à quel point les affinités chimiques sont dépendantes de forces électriques.

Essai analytique *sur la graine de mango.*

Par M. Avequin.

Mangue ou Mango, fruit du manguier ou mangotier, ainsi nommé à Saint-Domingue. (*Mangifera indica*, L. *Mangifera domestica*, Gært., De Fruct.)

Arbre de la famille des Térébinthacées et de la pentandrie monogynie, L. — Ce bel arbre a été apporté des Indes-Orientales dans l'île de Saint-Domingue et dans les autres Antilles, où il est aujourd'hui très-répandu. Son fruit est d'une grosseur qui varie depuis celle du plus gros abricot jusqu'à celle des plus fortes poires de bon chrétien ; il est à peu près oblong, subréniforme, beaucoup plus gros vers le pédoncule, marqué d'un léger sillon longitu-

dinal qui se prolonge jusque vers les trois-quarts du fruit, et s'arrête à une petite éminence qui semble faire ombilic. Sa peau est douce et unie, ordinairement jaunâtre. La partie qui est exposée à l'action de la lumière est d'un beau jaune d'abricot, quelquefois lavée de rose. Lorsque ce fruit est mûr, cette peau s'enlève facilement, et l'on trouve dessous une chair d'un jaune orange, pleine de suc, d'une saveur très-sucrée, acidule, et très-agréable à manger : quelques personnes lui trouvent cependant un goût térébinthinacé. La chair de ce fruit est pleine de longs filamens dirigés dans le sens de sa longueur, et qui le rendent un peu désagréable à manger en le prenant entre les dents. Ces longs fils ligneux sont implantés sur l'enveloppe feutrée qui recouvre la graine; lorsque ceux-ci sont entièrement débarrassés de la pulpe du fruit, cette enveloppe semble recouverte de filasse blanche. La graine se trouve sous cette enveloppe feutrée; elle a absolument la forme d'un rein, elle est plus aplatie que le fruit qui la produit. Cette graine est recouverte en entier par l'arille, espèce de peau blanche semblable à du parchemin. La pellicule de la graine est grisâtre, mouchetée de blanc; elle a, ainsi que la graine, une saveur désagréable, stiptique, analogue à celle du marron d'Inde (*Æsculus hippocastanum*). C'est cette graine qui fait le sujet de l'exame dont il va être question plus bas.

Le Mango contient du sucre cristallisable en très-grande quantité; il contient aussi de l'acide citrique et de la gomme.

Le principe aromatique qui réside dans la peau de ce fruit est très-fugace, et ne monte pas à la distillation.

Une graine de mango, coupée avec un couteau, laisse sur la lame de ce dernier une couleur bleue très-intense.

Cette même graine, touchée avec une goutte de sulfate de peroxide de fer, donne une belle couleur bleue.

Touchée avec une goutte de solution alcoolique d'iode, elle prend une couleur d'un bleu violâtre.

Avec ces données, j'ai procédé à l'analyse comme il suit :

Cinq livres et demie de graines de mango, râpées fin, à l'état frais, furent soumises à l'action d'une forte presse; elles rendirent quatorze onces de suc de couleur rousse, très-âpre et rougissant fortement le papier de tournesol. Ce suc fut filtré de suite et mis sur un feu doux, dans une capsule de porcelaine; il s'y fit, par l'action de la chaleur, un coagulum peu abondant. Ce précipité floconneux fut recueilli sur un filtre et desséché complètement; il pesait 18 grains.

Le marc retiré de la presse, fut mis à sécher dans une étuve chauffée à 30°. Les cinq livres et demie de pulpe ci-dessus furent réduites à trois livres douze onces par une dessication parfaite. Ainsi desséchée, cette pulpe fut traitée de la manière suivante.

Traitement du marc par l'eau distillée.

La pulpe des graines de mango, après avoir été desséchée comme il vient d'être dit, fut épuisée de tout principe soluble par des macérations réitérées dans l'eau distillée; après chaque macération, le marc fut mis à la presse; il fut ensuite mis à l'étuve et desséché complètement. On le mit de côté pour être le sujet d'un examen ultérieur.

Les produits de toutes ces macérations furent réunis et filtrés ; le perchlorure de mercure y occasionait un précipité blanc. Le liquide fut mis sur un feu doux et porté jusqu'à ébullition ; il s'y forma quelques flocons déliés qui restèrent divisés dans la masse du liquide ; on laissa refroidir et déposer ; on décanta, et le précipité fut recueilli sur un filtre. Bien desséché, il pesait *quatre grains*.

On fit évaporer la masse de ce liquide jusqu'au quart ; on y réunit le suc extrait par la pression, et l'évaporation fut continuée au bain-marie et amenée en consistance de sirop très-cuit.

Essayé par les réactifs ci-dessous, il présentait les caractères suivans : La solution de colle forte donne un précipité peu abondant, mais qui se rassemble par l'agitation du tube de verre et forme une masse tenace, élastique.

Le sulfate de peroxide de fer y occasionne instantanément un précipité bleu des plus intenses.

Il rougit fortement le papier de tournesol.

L'alcool absolu y détermine de suite un précipité floconneux blanchâtre.

La masse du liquide, ainsi rapprochée, pesait trois livres ; le vase où s'était faite l'évaporation fut retiré de dessus l'eau bouillante et mis dans des conditions favorables à la cristallisation ; après un repos de quatre jours, il s'était formé une couche de cristaux de l'épaisseur de plus d'un demi-pouce, qui recouvrait le fond et les parois du vase où s'était fait le refroidissement du liquide. On décanta le liquide surnageant, on laissa égoutter pendant 48 heures, après quoi la masse cristal-

line fut mise à l'étuve et desséchée complètement. Elle pesait *cinq onces et demie.*

Les eaux-mères ci-dessus furent rapprochées à une douce chaleur et mises de nouveau à cristalliser ; après quatre jours de repos, elles donnèrent de nouveaux cristaux qui pesaient *une once* 4 *gros* 36 *grains*, après avoir été bien desséchés.

La matière extractive gommeuse, qui contenait encore beaucoup d'acide gallique, après avoir donné déjà plus de sept onces de cristaux grisâtres dans les deux cristallisations précédentes, avait les propriétés suivantes :

Elle était brune ;

Elle avait la consistance de sirop très-concentré ;

Elle avait l'odeur de mélasse ;

L'alcool absolu y déterminait un précipité blanc floconneux très-abondant.

Elle fut traitée comme il suit :

Cette eau-mère fut délayée dans six livres d'alcool à 36° ; il s'y fit instantanément un précipité abondant de gomme et de tannin ; on fit chauffer jusqu'à ébullition ; on laissa déposer pendant 48 heures et on tira à clair.

Le précipité gommeux ci-dessus retenait encore beaucoup d'acide gallique ; il fut traité avec deux livres d'alcool à 36° bouillant, à six reprises différentes, et avec un nouvel alcool pour chaque traitement, ou plutôt jusqu'à ce qu'il fût totalement épuisé et qu'il cessât de donner de l'acide gallique. Il est essentiel d'employer de l'alcool fort pur pour ces divers traitemens et de le faire bouillir sur le précipité gommeux ; les dernières portions d'acide adhèrent très-intimement à la matière gommeuse.

Tous ces alcools furent réunis et soumis à la distilla-

tion pour retirer la majeure partie de l'alcool employé. il resta au fond du bain-marie un liquide coloré en roux; l'évaporation de ce liquide fut continuée à l'étuve, et il fut remis de nouveau à cristalliser. Dans l'espace de cinq à six jours, il s'était formé une couche de cristaux sur les parois de la capsule de verre; ces cristaux étaient un peu colorés par de la matière extractive; lavés et séchés, ils pesaient *sept gros et demi*.

Les eaux-mères furent rapprochées de nouveau et traitées une troisième fois par quatre livres d'alcool fort pour en précipiter les dernières portions de gomme qui s'opposaient à la cristallisation de l'acide. L'alcool ayant été retiré par la distillation, et l'extrait convenablement concentré, donna de nouveau de l'acide gallique, après un repos de vingt jours. Dans cette dernière cristallisation, les eaux-mères s'étaient prises en masse. Cette masse fut retirée de la capsule, enfermée dans un morceau d'étamine serrée et soumise à l'action lente et graduée d'une forte presse, convenablement disposée à cet effet. Toutes les eaux-mères s'en écoulèrent peu à peu; douze heures après, la masse cristalline fut retirée de la presse; elle était friable et pouvait être facilement réduite en poudre. Ce produit pesait *quatre gros et demi*.

La masse totale de l'acide gallique brut que j'avais obtenu jusqu'alors des cinq livres et demie de graines de Mango fraîches était de 8 *onces* 4 *gros et demi*. Cet acide était un peu coloré en roux, couleur de sucre brut.

Les eaux-mères retenaient encore de l'acide gallique, mais il n'était plus possible de l'obtenir par la cristallisation; elles contenaient aussi du tannin; la solution de colle de poisson y occasionait un précipité qui se prenait

en masse élastique et tenace ; elles contenaient, en outre, un peu de matière sucrée et de principe colorant jaune. Elles furent réunies au produit du traitement alcoolique du marc, et dont il sera question plus loin.

Le tannin que l'on trouve ici dans les eaux-mères provenant des traitemens alcooliques, avait été dissous par l'alcool un peu affaibli lors de la précipitation de la matière gommeuse contenue dans l'extrait aqueux. L'alcool à 30° peut dissoudre une certaine quantité de ce corps.

Le précipité de matière gommeuse et de tannin mentionné plus haut, après avoir subi les traitemens alcooliques ci-dessus, fut desséché à une chaleur de 28 à 30° ; il fut ensuite dissous dans l'eau distillée et la solution ramenée de nouveau en consistance de mélasse. En cet état, essayée par une solution de colle forte, elle donna de suite un précipité qui se réunit en masse élastique. Évaporée jusqu'à siccité, la masse pesait 2 *onces* 4 *gros* 48 *grains*.

Pour séparer le tannin de la gomme je fis dissoudre la masse ci-dessus dans huit onces d'eau distillée ; j'y ajoutai peu à peu de l'acide sulfurique coupé de moitié son poids d'eau, jusqu'à ce qu'il cessât de s'y former un précipité ; ce précipité fut recueilli sur un filtre, lavé à l'eau aiguisée d'acide sulfurique et séché. Il pesait 36 *grains*. Il restait par conséquent 2 *onces* 4 *gros* 12 *grains* pour la matière gommeuse.

Le marc, épuisé par l'eau distillée et desséché parfaitement, fut repris par l'alcool.

Traitement par l'alcool.

Le marc ci-dessus fut soumis à l'action de l'alcool à 36°; d'abord à la température de l'atmosphère, c'est-à-dire de 22 à 26°. L'alcool fut ensuite porté à l'ébullition et le marc soutenu en digestion dans le même alcool bouillant, pendant 12 heures; on renouvela ainsi les digestions alcooliques jusqu'à épuisement de toute matière soluble dans ce véhicule, après quoi le marc fut séché à l'étuve.

L'alcool qui avait servi à ces digestions ainsi que les décoctés bouillans furent réunis, filtrés et introduits dans un appareil distillatoire, pour retirer la majeure partie de l'alcool employé. Le produit resté au fond du bain-marie fut mis dans un vase de verre et laissé en repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, il s'était formé à la partie supérieure du liquide alcoolique faible une couche de matière d'apparence graisseuse, d'un jaune foncé, un peu verdâtre, de la consistance de suif de mouton; cette matière grasse fut enlevée et liquéfiée à une douce chaleur. Après avoir été purifiée par des lotions à l'eau bouillante, elle fut filtrée à travers le papier-joseph dans le bain-marie d'un alambic recouvert de son chapiteau; par le refroidissement, elle se cristallisa en aiguilles extrêmement déliées, sous forme de houppes soyeuses de la plus belle apparence. Cette cristallisation se forme si rapidement que l'on n'en peut suivre la marche à l'œil. Si on laisse refroidir la masse dans un verre à pied, ou dans un large tube de verre, ces aiguilles viennent se fixer contre les parois du verre, et

présentent l'apparence du moiré métallique lorsque la masse est entièrement refroidie.

Cette matière grasse a la propriété de se dissoudre, en toutes proportions, à chaud, dans l'alcool absolu, dans l'éther sulfurique, dans l'acide acétique du poids spécifique de 1,063, et de se cristalliser par le refroidissement. L'alcool à 22° et l'acide acétique coupé de moitié son poids d'eau n'en dissolvent que de faibles quantités.

Cette matière grasse n'était pas à l'état de pureté; elle était unie à une substance résineuse qui lui donnait la couleur jaune-verdâtre. Ces deux substances furent séparées l'une de l'autre par la cristallisation dans l'alcool à 36°. La substance cristallisable fut obtenue à l'état de blancheur parfaite après plusieurs cristallisations réitérées dans de nouvel alcool. Elle pesait 2 *onces demi-gros*.

Cette substance est insipide, inodore;

Elle est fusible à 70°;

Fondue, elle cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes entrelacées;

Elle se dissout dans l'alcool absolu bouillant, en toutes proportions, et cristallise par le refroidissement en aiguilles qui se groupent en forme de mamelons;

Elle est insoluble dans l'eau;

Elle rougit le papier de tournesol humide, et sa solution dans l'alcool un peu affaibli rougit la teinture de tournesol;

Elle est parfaitement soluble dans les huiles et les corps gras;

Elle s'unit aux bases salifiables et forme des sels bien caractérisés (des savons);

Elle brûle à la manière de la cire sous forme de bougie et donne une belle lumière blanche.

Cette substance a tous les caractères physiques et chimiques de l'acide stéarique. L'acide stéarique existe donc tout formé dans la nature.

La résine verdâtre mentionnée plus haut, et restée en solution dans l'alcool qui avait laissé déposer la matière cristalline blanche, ne fut obtenue que par l'évaporation de ce même alcool. Elle avait une consistance qui tenait le milieu entre la térébenthine et l'axonge; elle avait une odeur faible *sui generis* que je ne puis comparer à aucune odeur connue. Cette espèce de résine est de même nature que celle que l'on trouve dans le bois et dans l'écorce du Mangotier. Elle pesait *deux gros*.

La partie extractive alcoolique restée dans le vase, et d'où on avait extrait la matière grasse ainsi que la résine ci-dessus, était très-colorée en roux; elle avait une saveur acide et stiptique; elle rougissait fortement le papier de tournesol; convenablement rapprochée, elle donnait un précipité abondant avec la solution de gélatine. Elle contenait encore de l'acide gallique, du tannin et une matière résinoïde. Ce liquide coloré fut évaporé à 30° de chaleur, jusqu'en consistance de miel; on versa sur la masse une livre d'eau distillée bouillante et on délaya bien le tout. L'eau se troubla fortement et laissa déposer une matière résinoïde brune qui après avoir été desséchée pesait 2 *gros* 48 *grains*. Cette matière se montre sous la forme de petites écailles brunes, brillantes et très-fragiles; elle est en tout semblable à la résine de quinquina. Cette matière est très-soluble dans

l'alcool à 36°, dans l'éther sulfurique, dans l'acide acétique fort.

L'eau de lavage qui avait laissé déposer cette matière résinoïde et qui avait dissous l'acide gallique et le tannin fut réunie aux eaux-mères dont il a été question plus haut. Le tout fut évaporé à une douce chaleur et amené jusqu'à siccité. Je versai dessus deux livres d'alcool marquant 40° à l'aréomètre centigrade de Gay-Lussac et je fis chauffer jusqu'à ébullition. L'alcool dissolvit la matière extractive, l'acide gallique, et laissa le tannin inattaqué; ce dernier, bien desséché, pesait 2 *gros* 12 *grains*.

L'alcool qui avait servi à ce traitement fut retiré par la distillation; la matière extractive, enlevée de la cornue et rapprochée convenablement, ne me donna point d'acide gallique cristallisé, par un repos assez long, mais elle en était saturée. D'après la solubilité de cet acide dans l'eau, deux gros d'acide devaient y être contenus. Cette masse composée d'extractif, de sucre incristallisable, de matière colorante jaune et d'acide gallique, privée de toute humidité, pesait 4 *onces* 2 *gros*.

Traitement du marc par l'éther sulfurique.

Après le traitement alcoolique ci-dessus et la parfaite dessication à l'étuve, le marc fut mis en macération dans l'éther sulfurique à 62°. Il fut épuisé par les macérations et par des digestions de tout principe soluble dans ce véhicule; le liquide éthéré était d'une couleur légèrement ambrée; il fut soumis à la distillation pour retirer la majeure partie de l'éther. Après délutation et refroi-

dissement, je trouvai dans la cornue une substance grasse de la consistance de l'axonge, de couleur légèrement citrine. Cette substance fut lavée avec de l'alcool à 36° pour lui enlever la matière colorante. Après avoir été purifiée par plusieurs lavages alcooliques, elle était de la blancheur du suif de mouton.

Cette matière grasse est fusible à 30°; après être fondue, elle peut rester à l'état liquide pendant plusieurs jours, à une température de 20 à 25°, avant que de se reprendre en masse.

Elle est très-soluble dans l'éther sulfurique à chaud;

Elle est insoluble dans l'alcool rectifié;

Elle se fond dans la bouche à la manière du beurre de cacao;

Elle brûle comme le suif sous forme de bougie;

Cette substance est de même nature que le beurre de cacao.

J'ai obtenu aussi le beurre de mango en traitant directement la graine en poudre, par l'eau chauffée à 50°; mais on n'en retire, par ce moyen, que de très-faibles quantités. Le beurre que j'ai obtenu ainsi était de la plus grande blancheur; il avait l'odeur du meilleur beurre frais de Gournay. Le marc, après une infusion prolongée pendant deux ou trois jours, prend lui-même une odeur très-marquée de beurre frais.

Extraction de l'amidon.

Le marc, après le traitement par l'eau, par l'alcool et l'éther, fut lavé sur un tamis de soie fine avec de l'eau distillée pour en extraire l'amidon; après les lavages

nécessaires pour la purification de ce dernier et sa dessication à l'étuve, il pesait 32 *onces* 4 *gros;* c'est un peu plus de moitié du poids de la graine sèche. Ce résultat vient à l'appui de recherches que j'avais précédemment faites sur la quantité d'amidon contenue dans cette graine. Ces recherches avaient été faites sur la graine fraîche ; j'avais toujours obtenu six onces d'amidon par livre de graines, et une livre de graines fraîches râpées perd six onces par la dessication, terme moyen.

Les eaux qui avaient servi à l'extraction et au lavage de la fécule amylacée ci-dessus, furent évaporées et réunies au produit du traitement aqueux précité de la graine de mango.

Après la séparation de la fécule amylacée, le marc fut mis de nouveau à l'étuve et desséché complètement ; son poids était de 5 *onces* 1 *gros* 36 *grains*. Ce n'était plus que de la fibre ligneuse.

Il résulte de l'examen ci-dessus que cinq livres et demie de graines de mango, à l'état frais, contiennent les substances suivantes et dans les proportions indiquées ci-après.

Ces cinq livres et demie de graines fraîches représentent quatre livres de ces *mêmes graines à l'état sec.*

	Onces.	Gros.	Grains.
1°. Albumine végétale.	»	»	22
2°. Acide gallique.	8	6	36
3°. Tannin.	»	2	48
4°. Amidon.	32	4	»
5°. Gomme.	2	4	12
6°. Matière grasse (acide stéarique) soluble à chaud dans l'alcool, l'éther sulfurique, l'acide			

	Onces.	Gros.	Grains.
acétique, et cristallisant par le refroidissement.	2	»	36
7°. Résine verte.	»	2	»
8°. Matière résinoïde brune.	»	2	48
9°. Beurre.	1	4	18
10°. Matière extractive soluble dans l'eau et dans l'alcool à 36°, composée de sucre incristallisable. . . . . 11°. Matière extractive. . . . . 12°. Principe colorant jaune. . . . . Acide gallique (1).	4	»	»
13°. Fibre ligneuse.	5	1	36
14°. Eau.	25	2	»
15°. Perte.	5	1	32
Total.	5 livres.	8 onces.	

Procédé pour extraire l'acide gallique des graines de mango.

On prend une livre de graines de mango réduites en poudre passée au tamis de crin serré; on la fait digérer dans quatre livres d'eau pendant 12 heures. L'eau doit être portée à 50° au plus (2). On filtre, on fait une seconde infusion semblable à la première avec deux livres

(1) La matière extractive ci-dessus pesait 4 onces 2 gros, comme on l'a vu plus haut; les deux gros d'acide gallique qui y étaient unis en ont été distraits et reportés sur la masse qui, étant de 8 onces 4 gros 36 grains, forment ensemble la somme totale de 8 onces 6 gros 36 grains d'acide gallique.

(2) Il faut bien se garder de jeter de l'eau bouillante sur la graine de mango en poudre, parce que l'on ferait de la

d'eau ; on soumet le marc à la presse ; on réunit les liqueurs ; on fait évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une livre de liquide environ. On prend deux blancs d'œufs battus dans huit onces d'eau ; on y ajoute cette eau albumineuse ; on laisse déposer ; on filtre et on fait évaporer jusqu'en consistance de mélasse. On verse ce produit dans trois livres d'alcool à 36° que l'on agite fortement avec une baguette de verre à l'instant que l'on fait le mélange. On laisse déposer pendant 12 heures, après quoi on filtre. On introduit cet alcool dans un appareil distillatoire et on pousse la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste que six onces de liquide ; on met en repos ; 48 heures après l'acide est cristallisé. On recueille les cristaux qui se sont formés, on les fait égoutter ; on les fait redissoudre dans s. q. d'eau distillée ; on ajoute un huitième de leur poids de charbon animal préalablement traité par l'acide hydrochlorique et soigneusement lavé ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on filtre, et, par une évaporation convenablement ménagée, on obtient de nouveaux cristaux. On les fait égoutter sur un filtre de papier et on les fait sécher à l'étuve à une chaleur douce. En suivant ce procédé, on obtient l'acide gallique avec la plus grande facilité et parfaitement blanc.

Cet acide est infiniment plus facile à extraire de la graine de mango que de la noix de galle, et l'on obtient un produit beaucoup plus abondant qu'avec cette dernière.

---

colle. Cette substance contient moitié de son poids d'amidon.

Procédé pour extraire l'acide gallique de la graine de mango sans employer l'alcool.

On fait infuser dans quatre livres d'eau une livre de graines de mango réduites en poudre ; on fait deux ou trois infusions semblables afin d'épuiser la poudre ; on soumet le marc à l'action de la presse ; on filtre ces infusions ; on les fait évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une livre de liquide. On prend deux blancs d'œufs battus dans huit onces d'eau ; on ajoute cette eau albumineuse au produit de l'évaporation. On laisse déposer ; on filtre ; on fait évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste que six onces de liquide. On met en repos pendant trois ou quatre jours ; au bout de ce temps, l'acide est cristallisé et pris. On fait égoutter pendant 24 heures ; on recueille les cristaux qui sont un peu salis par de la matière extractive ; on les lave avec un peu d'eau que l'on décante promptement ; on traite ces cristaux par un huitième de leur poids de charbon animal et l'on fait cristalliser de nouveau.

L'acide obtenu de cette manière est très-légèrement coloré en jaune ; une seconde cristallisation suffit pour l'amener à l'état de blancheur parfaite.

Je n'ai pu obtenir l'acide ellagique en traitant la graine de mango selon le procédé mis en usage pour l'extraire de la noix de galle. Cet acide n'est probablement qu'un produit de la décomposition du tannin ; et le tannin, comme on l'a vu, n'existe qu'en très-faible quantité dans la graine de mango.

Une graine de mango retirée de son enveloppe feutrée pèse cinq gros, terme moyen, à l'état frais.

La pellicule qui recouvre la graine et l'enveloppe de parchemin (arille) qui la recouvre aussi en entier, forment ensemble un seizième du poids de la graine.

Une demi-once de poudre de graines de mango forme un bon empois avec 5 onces d'eau bouillante.

Remarques sur l'amidon de graines de mango et sur la matière grasse contenue dans cette graine.

L'amidon de graines de mango est d'une extraction facile ; les graines fraîches se râpent aisément. Extrait par l'eau ordinaire, il est très-blanc d'abord, mais il se colore promptement en gris verdâtre par l'action de l'oxigène de l'air sur les gallates qui se forment. Cet effet a surtout lieu si l'eau dont on se sert contient en dissolution des sels calcaires, des sels de potasse ou de soude ; et plus on multiplie les lavages, plus cette couleur augmente d'intensité. Les eaux qui servent aux lavages prennent elles-mêmes une teinte verdâtre, couleur de solution de sulfate de fer concentrée ; cet effet a également lieu avec l'eau distillée, mais il est moins marqué. Voyant qu'il m'était impossible, par aucun moyen, de ramener cet amidon à l'état de blancheur, son état primitif dans la graine de mango, j'employai l'alcool à 36° pour délayer et laver la pulpe sur le tamis de soie, et je me servis également de ce même véhicule pour les lavages subséquens. Ce moyen me réussit parfaitement, mais il est bon de séparer promptement du dépôt féculent qui a lieu l'alcool qui a servi à délayer la pulpe sur le tamis, surtout après le premier lavage ; l'alcool doit être filtré de suite ; un contact d'une heure suffit pour

colorer l'amidon, et il n'est plus possible de le décolorer par de nouvelles macérations alcooliques, ni par aucun autre moyen. Plus ce travail est fait rapidement, plus l'amidon est blanc. Le succès dépend entièrement des soins qu'on y apporte.

Une livre de graines de mango fraîches, mondées de leur pellicule, m'a toujours donné, terme moyen, après un grand nombre d'essais, cinq onces six gros d'amidon pur et très-blanc.

L'amidon de graines de mango, extrait à l'eau, les graines étant mondées de leur pellicule, se colore promptement en gris verdâtre, comme je l'ai dit plus haut; à l'état sec, cet amidon a un aspect terne et comme imprégné d'un corps gras; cet état me fit présumer qu'il pouvait être associé à une matière grasse dans la graine de mango, et en retenir une portion après son extraction. Pour me convaincre de ce fait, je mis cet amidon en digestion dans l'éther sulfurique, dans une étuve chauffée à 40°; l'éther se colora de suite en jaune; je le laissai en digestion pendant 24 heures; au bout de ce temps, je retirai l'éther par la distillation. Je trouvai dans la cornue, après refroidissement, une substance grasse de couleur citrine, de la consistance de suif. Je ferai remarquer ici que cette couleur jaune-citron n'est point celle du beurre de mango pur, car lorsque cette graine a été épuisée par les macérations alcooliques et qu'elle est ensuite traitée par l'éther, la matière grasse que l'on obtient est de la blancheur du suif de mouton. Le beurre de mango n'est soluble dans l'alcool ni à froid ni à chaud. J'ai fait macérer dans l'alcool à 35°, à six reprises différentes, une portion de cette fécule amylacée

unie a la matière grasse, dans le but de la décolorer ; je l'ai épuisée par ce véhicule qui n'a dissout qu'une résine verdâtre qui y est unie aussi, et qui n'a nullement dissout la matière butyreuse ci-dessus. J'ai fait sécher cette fécule grise ; je l'ai délayée et lavée sur un tamis de soie fin, en la malaxant avec de l'eau distillée ; la fécule amylacée a passé à travers les mailles du tamis, et une portion de la matière butyreuse est restée dessus. Cette espèce de beurre que j'ai obtenu ainsi était de la blancheur et de la consistance de l'axonge.

Après l'extraction de cette matière grasse par l'éther et de nouvelles macérations à l'eau distillée, cette fécule amylacée a conservé sa couleur grise; les macérations alcalines, les lavages au chlore, au chlorure de chaux, ont été employés en vain. Cette fécule amylacée, extraite à l'eau, a résisté à tout mode de blanchîment.

L'acide gallique adhère si intimement à l'amidon de mango, qu'après un grand nombre de macérations de ce même amidon, dans l'eau distillée, dans l'alcool à 36°, dans l'éther sulfurique, et de nouvelles macérations aqueuses, il s'y retrouve encore, et il est facile de constater sa présence par les réactifs chimiques.

Procédé pour préparer l'encre avec la graine de Mango.

Prenez poudre de graines de mango..... 4 onces ;
Bois de Campêche râpé..... 4 onces ;

Versez dessus 3 livres d'eau chauffée à 40°, et laissez infuser pendant 24 heures ; coulez à travers une étoffe de laine et mettez le marc à la presse ; laissez déposer et décantez. Faites fondre dans cet infusum :

Gomme arabique concassée..... 1 once et demie;
Sulfate de fer..... 1 once et demie;

Agitez de temps en temps jusqu'à solution parfaite; ajoutez-y 24 gouttes d'huile volatile de girofle ou de lavande pour la préserver de la moisissure.

Cette encre ne le cède en rien à celle faite avec la noix de galle.

Port-au-Prince (île de Saint-Domingue), 30 mars 1831.

Considérations *sur la cause des Eruptions volcaniques.*

Par M. Guibourt.

Dans un article sur les *eaux minérales*, inséré dans le 6e volume du *Dictionnaire de Médecine et de Chirurgie pratiques*, j'ai attribué la chaleur des eaux thermales à ce que les eaux pluviales et autres condensées sur les montagnes pénètrent en partie dans les profondeurs de la terre par les fissures dont elle est remplie; s'y échauffent en raison de la température toujours croissante des couches centrales, et reviennent ensuite à la surface, en conservant d'autant plus de la chaleur acquise que la route de retour est plus directe et plus à l'abri du mélange des eaux supérieures. Dans ce même article, j'ai émis l'opinion que les eaux pénétrantes, se trouvant soumises à une pression d'autant plus forte qu'elles s'enfoncent davantage, devaient de plus en plus tendre à s'ouvrir un passage vers le centre de la terre, et qu'il pouvait enfin leur arriver d'atteindre les couches incandescentes du globe. Alors mettant en jeu la force

immense due à la vaporisation de l'eau, j'ai attribué à cette cause, soit les *tremblemens de terre*, lorsque l'effort n'est pas suffisant pour briser la croûte solide superposée; soit les *éruptions volcaniques*, lorsque ce dernier effet avait lieu; déterminé surtout parce que déjà de précédens ébranlemens auraient rendu le déchirement plus facile. Sans exclure formellement le résultat auxiliaire des réactions chimiques, la cause toute mécanique que je viens de signaler me semblait propre plus que toute autre à répondre, par sa simplicité, sa généralité et sa puissance, à l'homogénéité, la généralité et la grandeur des phénomènes volcaniques. J'expliquais alors la situation habituelle des volcans près des bords de la mer, et très-souvent au sein même de l'Océan, par la plus grande proximité de l'eau et par sa masse toujours agissante; ce qui n'empêche pas que des facilités particulières du terrain, jointes à l'augmentation de pression, ne puissent compenser, au milieu même des continens, la plus grande distance des sources de l'eau. Enfin je me rendais compte de l'intermittence des éruptions volcaniques, en remarquant que l'ébranlement, d'abord peu marqué, des premières couches, favorisait l'arrivée de l'eau, rassemblée peut-être en masses considérables dans des cavités un peu supérieures; que cette eau, tombant sur une couche incandescente, devait déterminer l'éruption, qui se continuait un certain temps par l'afflux de l'eau supérieure, jusqu'à ce qu'enfin (et tôt ou tard cela doit arriver) un bouleversement vînt obstruer le cours de l'eau, et interposer entre lui et le foyer volcanique une épaisseur plus ou moins considérable de matière solide. Alors l'éruption s'arrêtait; mais

l'eau, s'amassant de nouveau au-dessus de l'obstacle, devait le pénétrer peu à peu, le dissolvait peut-être, et plus tôt ou plus tard s'y faisait jour ; alors l'éruption recommençait.

Telles étaient mes idées sur ce sujet, lorsque les soumettant à un nouvel examen, à l'occasion d'un ouvrage très-intéressant, récemment publié par M. Girardin, professeur de chimie à Rouen (1), je n'ai pas tardé à en reconnaître l'insuffisance, qui consiste en ce que l'eau, la supposât-on parvenue jusqu'aux couches incandescentes du globe, serait impuissante, par la seule force élastique, pour en soulever la croûte solide. Mais d'abord l'eau *liquide* peut-elle pénétrer jusqu'à ces couches? c'est ce qu'il s'agit d'examiner.

D'après Fourier, guide le plus sûr en semblable matière, la température du globe augmente de un degré centigrade pour 32 mètres de profondeur environ (*Ann. Chim. Phys.*, t. 27, p. 138). En partant de cette donnée, ne peut-on pas connaître l'état de l'eau dans les profondeurs de la terre, en comparant l'effet produit sur elle par les deux forces opposées de la pression et du calorique?

Suivant M. OErsted (mêmes *Annales*, t. 22, p. 196), une pression égale à celle de l'astmosphère (ou à 10,31 mètres d'eau) fait éprouver à l'eau une diminution de volume de 0,000045 ; d'où il suit qu'une pression égale à 3 atmosphères, ou à 30,93 mètres d'eau, comprime l'eau de 0,000135.

---

(1) *Considérations générales sur les volcans, et Examen critique, etc.* Paris, 1831.

En partant de la table des densités de l'eau donnée par M. Biot dans son *Traité de Physique*, je trouve que la densité de l'eau à 10 degrés centigrades est de 0,9998041 et de 0,9997148 à 11 degrés. Or, les volumes étant en raison inverse des densités, si le volume à 10 degrés est 1, celui à 11 degrés sera 1,0000893, c'est-à-dire que, à la température de 10 degrés, une élévation de 1 degré ne dilate l'eau que de 0,0000893.

La diminution de volume éprouvée par l'eau qui s'enfonce de 31 mètres dans la terre, l'emporte donc sur la dilatation causée par le calorique de 0,0000457; et comme il résulte des lois du refroidissement que l'accroissement de calorique devient moins rapide à mesure que la profondeur augmente, il me paraît certain que jamais, à quelque température qu'on suppose l'eau parvenue dans les profondeurs de la terre, elle ne se trouvera réduite en vapeur, tant qu'elle ne sera soumise qu'à ces deux seules conditions : sa propre pression et la température du lieu.

La force qui retient l'eau liquide à d'aussi hautes températures doit être immense, et cependant elle est nécessairement inférieure à celle qui pourrait soulever la croûte du globe; cela résulte du fait même que nous admettons, qu'elle y a pénétré. Pour briser cette résistance, il faut donc qu'une cause étrangère, et qui *n'agisse pas toujours*, vienne se joindre à la force élastique de l'eau; une fois le repos détruit et la résistance surmontée, l'eau vaporisée use de toute son énergie, et l'explication des éruptions volcaniques, telle que je l'ai donnée d'abord, reçoit son application.

Maintenant quelle est cette cause fortuite qui vient

ajouter à la force permanente, mais insuffisante, de l'eau? Je présume que c'est une action chimique.

Le célèbre Davy, envisageant que les feux des volcans se présentent avec tous les phénomènes qui indiquent une action chimique très-intense, et que les produits qui en résultent sont des mélanges terreux dans un état de fusion et de vive incandescence, plus de l'eau et des matières salines, regarde comme très-naturel de penser que les éruptions volcaniques sont produites par l'action de l'eau de la mer sur les métaux des terres et des alcalis, placés à une certaine profondeur dans le sein de la terre. Mais comme il résulte de ses propres observations sur les laves incandescentes du Vésuve (*Annals*, t. 38, p. 133) qu'aucune portion de ces corps n'arrive à la surface de la terre à l'état métallique, il pense que l'air atmosphérique pénètre également jusque dans les grandes cavités souterraines où se passe la réaction, et complète la combustion des métaux avant leur sortie du sol. On voit, par cette courte exposition, que Davy ne plaçait pas nécessairement le foyer des phénomènes volcaniques à une très-grande profondeur, puisqu'il attribue la fusion des laves au seul calorique résultant de la combustion. Cependant il termine en disant que si l'on admet la fluidité ignée du noyau du globe, l'explication des feux volcaniques sera encore plus simple; ce qui peut faire supposer qu'en parlant ainsi, il avait en vue une explication de la nature de celle que j'ai donnée d'abord.

Antérieurement à Davy, M. Gay-Lussac avait considéré l'action volcanique d'une manière beaucoup plus approfondie (*Ann.*, t. 22, p. 415). Le Mémoire de ce savant me paraît même tellement important que j'en

produirai ici un extrait détaillé, autant pour en donner une idée plus exacte que celle qu'on en pourrait prendre dans l'ouvrage de M. Girardin, que pour m'appuyer des nombreux rapports qui existent entre sa manière de voir et celle que j'ai développée.

D'après M. Gay-Lussac, « on peut former deux hypothèses sur la cause des phénomènes volcaniques. Suivant l'une, la terre serait encore incandescente à une certaine profondeur, et *cette chaleur serait le principal agent des phénomènes;* suivant l'autre hypothèse, la principale cause des volcans serait une affinité très-énergique et non encore satisfaite entre des substances à laquelle un contact fortuit leur permettrait d'obéir, et d'où résulterait une chaleur suffisante pour fondre les laves et les élever, par la pression des fluides élastiques, à la surface de la terre. »

« Dans ces deux hypothèses, il faut nécessairement que les foyers volcaniques soient alimentés *par des substances qui leur étaient d'abord étrangères*, et qui y sont amenées d'une manière quelconque. Ces substances étrangères sont des fluides élastiques, ou plutôt *des liquides susceptibles d'en produire*, soit *par la chaleur qui les vaporise*, soit par suite de quelque réaction chimique. »

« Ces substances sont l'air ou l'*eau*, ou tous les deux ensemble. Beaucoup de géologues font jouer un grand rôle à l'air dans les volcans; c'est, suivant eux, son oxigène qui entretient la combustion; mais une observation très-simple suffit pour renverser entièrement cette opinion. »

« Comment, en effet, l'air pénétrerait-il dans les

foyers volcaniques, quand il y existe, du dedans au dehors, une pression qui peut élever la lave liquide, matière pesant environ trois fois plus que l'eau, à plus de mille mètres comme au Vésuve, et à plus de trois mille mètres dans beaucoup d'autres volcans; et comme cette pression se soutient pendant un grand nombre d'années, durant lesquelles les phénomènes volcaniques conservent néanmoins une grande activité, l'air ne doit y contribuer en rien. »

« Si l'air ne peut être la cause des phénomènes volcaniques, il est au contraire probable que *l'eau en est un agent très-important.* »

« Que l'eau pénètre dans les foyers des volcans, c'est ce qui ne peut guère être révoqué en doute. Il n'y a pas d'éruption qui ne soit suivie d'une énorme quantité de vapeurs aqueuses..... et de gaz hydrochlorique, dont il n'est guère possible de concevoir la formation sans le concours de l'eau. »

« En admettant que l'eau soit un des principaux agens des volcans, il reste à examiner son véritable rôle dans chacune des deux hypothèses que nous venons de faire sur la chaleur de leurs foyers. »

« En supposant, selon la première hypothèse, que la terre soit encore incandescente à une certaine profondeur au-dessous de sa surface, il est impossible de concevoir l'existence de l'eau à cette profondeur; car la température de la terre ayant été plus élevée autrefois et sa fluidité plus grande, l'eau aurait dû nécessairement se dégager de son intérieur et s'élever au-dessus de sa surface. »

« Il faudrait donc, pour conserver à l'hypothèse sa vraisemblance et à l'eau son importance comme agent principal des volcans, *qu'elle pénétrât jusqu'aux couches incandescentes de la terre, en s'y portant de haut en bas*; mais alors il faudrait lui supposer une libre communication avec ces couches, la voir s'échauffer graduellement avant d'y arriver, et se demander comment sa vapeur, pressée au plus par le poids de toute sa colonne liquide, pourrait avoir une force assez grande pour soulever les laves, produire des tremblemens de terre et entretenir les autres phénomènes volcaniques. Ces difficultés, que l'on pourrait multiplier, rendent inadmissible l'hypothèse que la chaleur des volcans soit due à l'état d'incandescence de la terre à une certaine profondeur au-dessous de sa surface, etc. »

Comme on le voit, M. Gay-Lussac, après avoir nettement posé l'influence que pourrait exercer l'eau, parvenue aux couches incandescentes du globe, sur la production des phénomènes volcaniques, la rejette absolument, pour adopter ensuite une explication purement chimique qui diffère de celle de M. Davy, surtout parce qu'il montre que l'air n'y est pour rien, et qu'il admet que les métaux des terres et des alcalis, et le fer lui-même, sont déjà, en grande partie au moins, à l'état de combinaison altérable par l'eau, soit à l'état de chlorure. Cette explication devient très-plausible lorsqu'on considère la grande quantité d'acide hydrochlorique qui se dégage des volcans, et la facilité avec laquelle plusieurs chlorures, et notamment celui de fer, sont décomposés par l'eau, à la température rouge; mais j'avoue que je la trouve encore trop restreinte ou trop faite pour

un cas particulier. J'aime mieux dire en restant dans les généralités :

Qu'il est suffisamment prouvé par les faits et par le raisonnement que l'eau parvient à l'état liquide jusqu'aux couches incandescentes du globe ;

Qu'il est impossible que cette eau, à cette température, n'exerce pas une action chimique très-intense sur un grand nombre de corps non oxidés ;

Qu'il est tout aussi incontestable qu'elle y jouit d'une force élastique immense, toujours prête à exercer sa puissance ;

Que c'est à ces deux causes réunies qu'il faut attribuer l'ébranlement de la croûte du globe, son déchirement et le rejet de matières fondues ; soit que cet état de fusion soit un effet de la chaleur centrale ou qu'il résulte de l'action chimique.

M. Girardin, à l'occasion de l'examen qu'il fait de la théorie de Davy, se refuse de croire à cette pénétration de l'eau dans les profondeurs du globe, et se contente de dire que *tout atteste que les filtrations de la mer avancent fort peu dans l'intérieur des terres*. Je pense, quant à moi, que la présence de l'eau dans les foyers volcaniques est un fait avéré par leurs produits, et qui prouve suffisamment ce que M. Girardin croit devoir rejeter.

« S'il était vrai, continue M. Girardin, que cette communication des eaux de la mer avec les volcans fût une des causes de leurs éruptions, comment expliquer le repos actuel de certains d'entre eux, quoique toujours placés dans les mêmes circonstances ? Dira-t-on que les canaux souterrains par lesquels les eaux s'introduisent

dans les abîmes volcaniques sont actuellement fermés ? Il serait plus que difficile de concevoir une telle raison. »

C'est précisément, au contraire, sur cette interruption du cours de l'eau que j'ai fondé une explication que je crois plausible de l'intermittence des volcans.

« D'ailleurs, si l'opinion que je cherche à réfuter était vraie, on devrait s'étonner qu'un aussi grand nombre de volcans fût situé dans l'intérieur des continens. » Cette objection est dirigée avec quelque raison par M. Girardin contre l'hypothèse de Davy qui n'a fait intervenir que l'eau salée dans son explication des phénomènes volcaniques ; mais d'après mon opinion, l'eau seule suffit et aucune région de la terre n'en est privée.

Enfin je dois prévenir une dernière objection que M. Gay-Lussac paraît avoir prévue, lorsqu'il a pensé que la lave ne pourrait s'élever dans le soupirail de l'éruption qu'après avoir obstrué les canaux conducteurs de l'eau : c'est que l'eau n'est pressée dans l'intérieur de la terre que par son propre poids, et que j'ai reconnu que cette pression était inférieure à la résistance de la croûte solide du globe ; alors comment se fait-il qu'arrivant l'éruption, l'eau ne soit pas plutôt refoulée vers la surface de la terre par les conduits mêmes qui l'ont amenée ? C'est que la cause, quelle qu'elle soit, qui vient augmenter à un aussi haut degré la force de l'eau est violente et instantanée ; que les conduits de l'eau, à part quelques cavernes où elle séjourne plutôt qu'elle ne coule, sont presque toujours étroits, souvent imperceptibles, suivant les coupes et les assises du terrain, tantôt perpendiculaires, tantôt horizontaux, et offrent en réalité une résistance tout aussi grande que la masse qu'ils

traversent ; enfin, c'est qu'il est tout-à-fait impossible que de semblables conduits puissent servir d'évents à la vapeur et aux gaz provenant de la réaction volcanique. L'effet se portera donc, indépendamment de toute autre disposition, sur le point le moins résistant de la croûte terrestre, et il aura d'autant moins de peine à le surmonter, si déjà le terrain a été labouré par la lave et évidé d'une partie de sa propre substance. Les conduits aquifères pourront donc rester intacts pendant un temps plus ou moins long, et au lieu de penser, avec M. Gay-Lussac, que l'éruption n'a lieu que lorsqu'ils sont obstrués, je crois au contraire qu'elle continue jusqu'à ce qu'ils le soient.

M. Girardin préfère aux explications précédentes celle qui a été proposée par M. Cordier, suivant laquelle les phénomènes volcaniques seraient le résultat simple et naturel du refroidissement et de la contraction graduelle de la croûte solide du globe. D'après M. Cordier :

« La masse fluide interne se trouve soumise à une pression croissante qui est occasionée par deux forces dont la puissance est immense, quoique les effets en soient lents et peu sensibles ; d'une part l'écorce solide se contracte de plus en plus à mesure que la température diminue, et cette contraction est nécessairement plus grande que celle que la masse centrale éprouve dans le même temps ; de l'autre, cette même enveloppe, par suite de l'accélération insensible du mouvement de rotation, perd de sa capacité intérieure à mesure qu'elle s'éloigne davantage de la forme sphérique. Les matières fluides intérieures sont donc forcées de s'épancher au

dehors, sous forme de lave, par les évents habituels qu'on a nommés *volcans*, et avec les circonstances que l'accumulation préalable des matières gazeuses, qui sont naturellement produites à l'intérieur, donne aux éruptions. »

Cette théorie séduit par sa simplicité et par la généralité de son application à tous les volcans de la terre; mais, malgré ces deux qualités, et quelle que soit l'autorité du nom qui la recommande, j'ai peine à la croire satisfaisante. Il me semble d'abord que M. Cordier a tort de supposer que la terre continue toujours à s'éloigner davantage de la forme sphérique.

Si, en effet, ce globe a été, au commencement, dans un état complet de fluidité ignée, il est bien difficile que son diamètre n'ait pas atteint son *maximum* d'allongement à l'équateur, lorsque cette fluidité favorisait l'action centrifuge du mouvement de rotation. Je crois donc que cette cause de diminution du volume intérieur de la terre n'existe pas; et quant à l'autre cause qui est la contraction égale et continue, par suite du refroidissement, si l'on considère, d'après Fourier, que la terre est aujourd'hui parvenue à une température à peu près stationnaire; que l'effet de la chaleur centrale est devenu presque nul à la surface et n'y élève pas le thermomètre d'un trentième de degré; enfin, que depuis 2000 ans ce faible excès de température n'a pas diminué d'un 300e de degré, on trouvera difficilement, dans la contraction qui peut en être la suite, une force suffisante pour expulser des entrailles de la terre, non un kilomètre cube de matière fondue, quantité approximative d'une éruption, d'après M. Cordier; mais autant de fois cette

quantité qu'il y a de volcans agissant à la fois sur toute la surface du globe.

Indépendamment de ces deux objections, l'hypothèse de M. Cordier, isolée de toute autre, rendrait peut-être difficilement compte de la présence de l'eau dans toutes les éruptions volcaniques; des tremblemens de terre qui les accompagnent; pourquoi il se forme quelquefois un volcan là où il n'y en a jamais eu; enfin pourquoi, une fois ouvert, ce volcan ne continue pas sans interruption comme la cause lente et toujours agissante qui l'aurait formé.

Que si l'on essaie de dire que la cause découverte par M. Cordier, et dont la réalité d'ailleurs ne saurait être contestée, n'empêche pas de s'aider, pour l'explication des phénomènes volcaniques, de la présence de l'eau dans les foyers, et des effets chimiques et dynamiques qui en sont les conséquences nécessaires; alors l'auxiliaire l'emportera sur le principal, au point peut-être que l'on rentrera presque entièrement dans l'explication précédemment développée.

Lettre *de M.* Robiquet *à M.* Gay-Lussac, *sur la Constitution de quelques corps organiques.*

Monsieur,

En lisant avec autant de plaisir que de profit le charmant Mémoire de MM. Wöhler et Liebig sur l'acide cyanique (*Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1831), j'y ai vu un passage dans lequel ces habiles chi-

mistes déduisent de leurs nouveaux résultats une considération générale qui m'a paru entièrement conforme à l'opinion que j'ai émise moi-même en différentes occasions. Cette similitude d'idées flatte trop mon amour-propre pour que je ne cherche pas à la faire remarquer, non dans la puérile intention d'établir une sorte de priorité, mais uniquement dans le but de constater que je n'ai pas partagé l'opinion contraire. Comme les articles où j'ai plus particulièrement manifesté ma manière de voir à cet égard ont été publiés dans le *Journal de Pharmacie*, et que tous les chimistes ne possèdent pas ce recueil, je vous prie d'avoir la bonté d'insérer ce qui suit dans un prochain numéro des *Annales*.

Après avoir démontré que les acides cyanique, fulminique, cyanurique et cyanurique insoluble ont tous la même composition, MM. Wöhler et Liebig disent (p. 48) : « Ces exemples d'une composition égale et « d'une nature différente nous semblent jeter de la lu- « mière sur le mode de composition des corps organiques « en général. »

« Dans ces derniers temps, on a représenté quelques « corps organiques comme formés de composés binaires ; « l'alcool et l'éther, par exemple, comme des hydrates « d'hydrogène carboné ; le sucre comme un carbonate « d'hydrogène carboné hydraté, etc. ; mais les corps « que nous avons décrits ayant des propriétés très-diffé- « rentes et une composition égale, nous paraissent tout- « à-fait prouver le contraire de cette hypothèse. Rien « n'est plus possible en effet que l'existence d'un véri- « table hydrate d'hydrogène carboné qui ne soit ni de « l'alcool, ni de l'éther, quoiqu'il ait la même compo-

« sition. Cette hypothèse fournit cependant toujours un « moyen très-simple de représenter la composition et la « manière de se comporter de quelques combinaisons « organiques, *mais ce n'est, à ce qu'il nous semble,* « *qu'une idée ingénieuse et aucunement fondée dans* « *la nature.* »

Voici comment je m'exprimais en 1828 dans un article intitulé : *De l'Alcalinité de l'hydrogène carboné* (*Journal de Pharmacie*, t. 14, p. 329).

« D'un autre côté, il faut avouer qu'il n'est peut-être « pas plus aisé d'expliquer la neutralité des éthers com- « posés ; mais, en admettant pour certain que ces éthers « ne contiennent réellement que les élémens de l'acide « employé, et ceux de l'hydrogène bi-carboné, en doit- « on nécessairement conclure que ces éthers ne peuvent « être considérés que comme la combinaison directe de « l'acide et de l'hydrogène bi-carboné ? Et ne se peut-il « pas que ces élémens soient arrangés dans un autre « ordre? D'ailleurs, connaissons-nous bien tous les « modes de combinaison employés par la nature? Lors- « que nous disons que l'éther ordinaire est de l'alcool « moins de l'eau, pensons-nous pour cela qu'il suffirait « d'ajouter de l'eau à de l'éther pour en faire de l'alcool? « Non, sans doute ; du moins telle n'a jamais été ma « pensée, *et j'ai toujours considéré cette manière de* « *voir comme une sorte de fiction commode pour l'in-* « *telligence des faits, et jamais comme l'expression* « *de la vérité*.....

« Ainsi, en dernière analyse, je pense qu'on ne peut « considérer les éthers que comme des composés dans « lesquels les élémens ne sont point groupés deux à

« deux ou trois à trois, mais où ils interviennent chacun « pour leur compte privé, et dont la réunion forme des « composés neutres qui ne sont comparables qu'à eux-« mêmes. »

A une époque plus rapprochée (avril 1830, t. 16, *Journal de Pharmacie*), j'ai dit, dans le *Compte rendu des travaux de la Société de Pharmacie*, en parlant des besoins actuels de la science et du genre de recherches qui caractérise notre époque :

« La découverte des lois qui régissent les combinaisons « inorganiques a jeté un si grand jour sur cette branche « importante de la chimie, qu'on fait aujourd'hui les « plus grands efforts pour apercevoir celles qui président « à la composition des matières organiques, et déjà l'on « est parvenu, sinon à des vérités de fait, du moins à « des conjectures aussi ingénieuses que séduisantes; et « s'il est vrai, comme l'a établi un des premiers maîtres « de la science, que *les atomes simples organiques* « *peuvent se combiner dans toutes les proportions sans* « *que l'un d'eux y joue nécessairement le rôle de* « *l'unité*, de nouvelles considérations autoriseraient à « croire qu'il en est tout autrement pour les composés « binaires ou ternaires. Il paraîtrait que certains d'entre « eux joueraient par rapport aux autres le rôle de radi-« caux composés et que l'un de ces radicaux unis succes-« sivement à différentes proportions d'un même com-« posé binaire, fournirait tout une série de produits « analogues. Tels seraient les acides végétaux qui peu-« vent être représentés pour la plupart par les élémens « de l'acide formique uni à des proportions variables « d'hydrogène carboné . . . . . .

« Au reste, l'expérience viendra sans doute nous « éclairer sur ces vues théoriques; mais jusqu'à présent « les essais tentés pour obtenir quelques-unes de ces « transformations dont elles font entrevoir la possibi- « lité, n'ont eu aucun succès. On sait, au contraire, que « la plupart des acides organiques soumis à l'action d'un « alcali puissant et de la chaleur, se changent en acide « oxalique, et on serait bien tenté de croire que la mo- « bilité des élémens de ces sortes de composés, ou plutôt « que la légère force qui les unit leur permet de faciles « déplacemens, et que suivant qu'on les soumet à l'in- « fluence de tels ou tels agens, il en résulte de nouveaux « arrangemens moléculaires et des combinaisons diffé- « rentes.

« Il est une autre considération relative aux composés « organiques, et qui paraît bien propre à fixer l'atten- « tion des chimistes de notre époque, c'est qu'il n'y a « qu'un petit nombre d'élémens qui puissent entrer « dans leur formation, et que ces élémens semblent ne « pouvoir se réunir que sous un mode particulier tout- « à-fait distinct des lois qui régissent la matière inorga- « nique. Pour celle-ci, tout paraît simple et régulière- « ment gouverné par la puissance de l'électricité. Les « atomes des différens ordres se réunissent dans des « rapports déterminés, et toujours sans confusion. « Chacun prend sa place et forme, pour ainsi dire, un « groupe à part et susceptible d'être isolé de nouveau « par la force antagoniste de celle qui l'avait enchaîné; « tandis que les élémens réunis sous l'influence orga- « nique paraissent ne former qu'un tout homogène, et « les atomes de deuxième et de troisième ordre qui ont

« concouru à la création d'un composé de ce genre ne « s'y conservent pas tels. Ils n'interviennent très-pro- « bablement dans la combinaison que par leurs élémens, « et de là résulte que nos agens ordinaires ne peuvent « en faire découvrir la présence. C'est ainsi que l'acide « sulfurique qu'on peut reconnaître dans toute combi- « naison minérale dont il fait partie, et en quelque « petite proportion qu'il y entre, s'éclipse entièrement « dans certains composés organiques, et bien que ces « sortes de composés ne soient maintenus que par un « lien plus faible, on jugerait cependant que cet acide « y a contracté une combinaison des plus intimes, puis- « que non-seulement la saturation en est complète, mais « qu'en outre il est tellement masqué que rien n'en « peut déceler la présence. Ce résultat vraiment extra- « ordinaire n'a plus rien de surprenant, si on conçoit « que ce n'est plus comme acide qu'il intervient dans « ces composés, mais bien comme soufre et comme « oxigène, élémens qui sont du petit nombre de ceux « que la nature organique admet dans sa composi- « tion, etc. »

Si je ne craignais d'abuser de votre obligeance, je vous prierais, Monsieur, de permettre que je profite de l'occasion pour faire encore une citation, mais qui a trait à un autre objet, c'est relativement aux corps isomères. M. Berzelius, dans son dernier Mémoire sur l'acide paratartrique (*Annales de Chimie et de Physique*, fév. 1831, p. 140), jette en avant, comme un nouveau jalon, l'idée suivante : « Une question très-importante, « mais à laquelle on n'a pas encore répondu, est celle- « ci : *Y a-t-il aussi pour les élémens un état double*

« *semblable?* » Le hasard a voulu que cette question se soit aussi présentée à mon esprit, et j'en ai fait mention dans une Note intitulée : *Réflexions sur les corps isomères* (*Journal de Pharmacie*, janvier 1831); on y trouve, page 35, le passage suivant :

« La Note publiée dans le *Journal de Pharmacie*
« d'octobre, sur les corps auxquels Berzelius a donné le
« nom d'*isomères*, m'a rappelé quelques idées dont j'ai
« précédemment donné communication à plusieurs per-
« sonnes, et entre autres à M. Sérullas. Je ne sais si
« notre honorable collègue en a conservé le souvenir;
« mais voici à peu près ce que je lui écrivis à l'époque où
« il fit connaître l'identité de composition des trois
« hydrogènes bi-carbonés solide, liquide et gazeux.

« Il serait bien curieux, lui disais-je, de faire un
« examen comparatif des diverses combinaisons de
« l'hydrogène bi-carboné sous ces trois états. Il est pro-
« bable, quelle que soit la cause de cette singulière
« anomalie, qu'elle doit continuer son influence jusque
« dans les combinaisons elles-mêmes, et y amener des
« différences qui sembleraient dériver de trois corps
« distincts, tout en conservant un air de famille qui en
« rappellerait la nature commune. » Puis j'ajoutais :
« Si cette conjecture venait à se vérifier, n'en pourrait-
« on rien inférer pour l'iode, le brôme et le chlore, qui
« tous trois ont même origine, et dans lesquels nous
« remarquons tant de similitudes au milieu de quelques
« qualités distinctes? A notre température habituelle,
« l'un est solide, l'autre liquide, et le troisième gazeux.
« Il n'est personne qui n'ait été frappé de l'analogie
« d'odeur qui existe entre ces trois corps. Tout le monde

« a remarqué la multitude de points de contact qui exis-
« tent entre leurs diverses combinaisons, et chacun sait
« que quand on vient à découvrir une combinaison nou-
« velle avec l'un d'eux, on est, pour ainsi dire, certain
« de retrouver les analogues avec les deux autres. Cette
« sorte de parallèle ne se dément que bien rarement. Ne
« se pourrait-il donc pas que l'iode, le brôme et le
« chlore ne fussent qu'un seul et même corps sous trois
« états différens. Il est bien évident cependant qu'ici,
« comme dans le cas précédent, il ne s'agirait pas d'une
« simple différence de cohésion; mais bien d'un autre
« arrangement moléculaire exercé sous telle ou telle
« influence qui nous est encore inconnue, mais qui
« suffirait pour donner lieu à quelques caractères par-
« ticuliers et établir entre ces corps une ligne de démar-
« cation qui nous empêcherait de les confondre.

« Ces idées, tout hypothétiques qu'elles ont pu pa-
« raître dans le temps où je les ai émises pour la pre-
« mière fois, m'ont semblé avoir acquis quelque degré
« de probabilité par les nouvelles recherches de M. Ber-
« zelius qui constatent l'identité de composition de plu-
« sieurs corps qui jouissent de propriétés différentes,
« tels sont les acides phosphorique et pyro-phosphorique,
« tartrique et thannique, etc.

« Ces curieuses observations nous font entrevoir
« combien nous sommes encore éloignés de connaître
« toutes les ressources de la nature, et elles nous con-
« duiront probablement à voir dérouler un nouvel ordre
« de faits qui viendront jeter une grande perturbation
« dans toutes nos théories. Peut-être même sera-t-on
« obligé de reconstruire tout l'édifice pour y pouvoir

« encadrer ces nouvelles conquêtes. Mais dans l'état « actuel des choses, bien que ces faits, encore en petit « nombre, ne puissent être considérés que comme des « anomalies, il nous sera sans doute possible de les « étendre par nos prévisions et de croire que la même « cause qui détermine dans certains composés un arran- « gement moléculaire tel qu'il en résulte pour nous un « corps nouveau, quoique de même composition, puisse « aussi produire un changement analogue dans les « groupes moléculaires des corps simples tels qu'on les « conçoit aujourd'hui, et en modifier assez l'arrange- « ment pour produire des caractères nouveaux qui éta- « bliraient entre ces autres isomères des différences plus « ou moins tranchées, etc. »

Paris, 15 juin 1831.

Examen chimique *de la lie de vin.*

Par Mr Henri Braconnot,
Correspondant de l'Institut.

Désirant me procurer de l'acide racémique, et considérant ses combinaisons comme étant en général moins solubles que les tartrates, j'avais tout lieu d'espérer pouvoir l'extraire abondamment de la lie déposée pendant la seconde période de la fermentation dans un tonneau de vin rouge provenant de nos cantons; mais il me fut impossible d'en obtenir la moindre trace; néanmoins, comme la lie est employée dans plusieurs arts, et que sa nature m'a semblé peu connue, j'ai cru devoir

profiter de cette circonstance pour la soumettre à quelques essais.

De la matière animale de la lie.

On obtient cette matière en ajoutant à de la lie fortement exprimée et préalablement bien délayée dans l'eau, une quantité suffisante de carbonate de potasse ou de soude pour saturer l'excès d'acide. La plus grande partie de la matière animale se dissout, et si une portion résiste à l'alcali affaibli, c'est qu'elle est retenue par du phosphate de chaux, ou plutôt à cause d'un état particulier de cohésion de ses molécules dont j'aurai bientôt occasion de parler. On a versé dans la dissolution mucilagineuse étendue d'eau et filtrée de l'acide acétique, qui en a précipité la matière animale. Son aspect gélatineux m'avait fait supposer qu'elle était unie à beaucoup d'acide pectique; mais je n'ai pas tardé à me désabuser, lorsque j'ai reconnu qu'elle était entièrement soluble dans l'eau de chaux, tandis que les pectates alcalins très-étendus donnent, avec quelques gouttes d'eau de chaux, des masses de gelées insolubles dans les alcalis.

La matière animale de la lie, ainsi précipitée en gelée par un acide et bien lavée, rougit à peine le tournesol. Elle se dissout avec une facilité extrême dans les alcalis les plus affaiblis, et semble neutraliser leurs propriétés. Si on la met en contact avec du carbonate de magnésie ou du carbonate de chaux, elle entre partiellement en dissolution dans l'eau, d'où on peut la précipiter de nouveau par les acides, qui forment avec elle des combinaisons insolubles.

L'eau froide est sans action sur cette matière nouvellement précipitée ; pourtant, lorsqu'elle y est délayée, la liqueur paraît homogène et a presque l'aspect d'une dissolution. Si on expose ce mélange à la chaleur, la matière animale se contracte fortement sur elle-même et se sépare en larges flocons denses ; la liqueur devient limpide, et retient en dissolution une très-petite quantité de cette matière qui peut être précipitée par tous les acides, l'infusion de galle, ainsi que par le chlorure de sodium. Ainsi contractée par la chaleur, cette matière semble avoir perdu la plupart de ses propriétés ; car, non-seulement elle n'est plus soluble dans l'eau de chaux, mais elle résiste même à la potasse caustique concentrée, et ce n'est que par l'ébullition qu'elle s'y dissout sans paraître éprouver d'altération appréciable. On parvient ainsi à lui restituer ses qualités primitives en la précipitant de nouveau par un acide. Dans ce dernier état, elle se dissout avec la plus grande promptitude dans l'eau alcalisée par un peu d'ammoniaque. En concentrant la liqueur par l'évaporation, elle rougit faiblement le papier teint en bleu par le tournesol, et finit par laisser pour résidu une matière très-luisante, fragile, brune, qui adhère si peu au vase, que le plus léger frottement suffit pour l'en détacher en paillettes brillantes ; celles-ci, plongées dans l'eau, s'y gonflent considérablement à peu près comme la gomme de Bassora, en produisant des masses d'une gelée diaphane, tremblante, insoluble dans l'eau bouillante, et, ce qui est singulier, soluble en grande partie dans l'eau froide lorsqu'elle y est plongée pendant plusieurs jours : malgré cette dernière propriété, elle semble se trouver

encore à peu près dans le même état dont j'ai parlé ci-dessus ; c'est-à-dire qu'elle résiste à l'action de l'ammoniaque concentrée bouillante, ainsi qu'au carbonate de potasse, et à plus forte raison à l'eau de chaux. Ce n'est qu'en l'abandonnant pendant vingt-quatre heures avec de la potasse caustique, ou en la faisant bouillir avec cet alcali, qu'on parvient à la dissoudre. Plongée dans l'infusion de galle, cette matière perd sa transparence, et se combine au tannin comme la gélatine animale.

Si, dans la dissolution de la matière animale de la lie par l'eau de chaux, on fait passer un courant d'acide carbonique, le carbonate de chaux se précipite en même temps que la matière animale ; celle-ci peut aussi être précipitée à l'état d'union avec la chaux par la chaleur, alors elle n'est plus sensiblement soluble dans la potasse caustique bouillante. La dissolution bien saturée de la matière gélatineuse de la lie dans la potasse est précipitée par les sels terreux et métalliques. A la vérité, le sulfate de magnésie n'y produit point de changement apparent à froid, et a besoin de la chaleur pour donner naissance au coagulum, qui a lieu aussi avec la solution de sulfate de chaux.

Cette matière animale, desséchée, fournit à la distillation du carbonate d'ammoniaque, beaucoup d'huile empyreumatique et du gaz hydrogène sulfuré. Il reste un charbon abondant, formant environ le tiers du poids de la matière employée. Les acides végétaux ou minéraux les plus forts ne montrent aucune disposition à dissoudre la matière animale de la lie ; si, après l'avoir réduite en poudre fine, on l'abandonne avec de l'acide

sulfurique concentré dans un vase de verre bouché, elle s'y gonfle considérablement, surnage sur l'acide, et ne peut s'y dissoudre qu'en chauffant assez fortement le mélange. Si on y ajoute de l'eau, la matière se précipite entièrement sans paraître avoir éprouvé d'altération.

L'acide tartrique m'a paru diviser beaucoup mieux cette matière que tout autre acide, et je regarde comme probable que c'est par lui et par l'acide malique qu'elle est retenue en dissolution dans le jus de raisin.

La même matière gélatineuse nouvellement précipitée par l'acide acétique, de même que la lie qui a éprouvé l'action de la chaleur, n'agit en aucune manière sur le sucre (1), ce qui est dû sans doute en grande partie à

---

(1) La lie qui n'a pas été coagulée, et dont les molécules se trouvent divisées par le tartre, fait fermenter le sucre avec la plus grande vivacité. Je suis parvenu par ce moyen, et à l'aide de quelques aromates employés avec discrétion, à obtenir des vins d'une qualité supérieure à ceux qui passent généralement pour les plus estimés. On sait que la plus grande partie de la lie obtenue assez abondamment dans toutes les localités est brûlée pour en obtenir les cendres gravelées; mais on pourrait dans bien des circonstances lui donner une autre destination en la substituant à la levure de brasseur que l'on emploie le plus ordinairement dans les distilleries, et qu'on ne peut se procurer partout. Elle pourrait par exemple être employée dans la fermentation des mélasses de betteraves, lesquelles contiennent un excès de chaux nuisible, qui serait éliminé par le tartre de la lie.

M. Thenard, dans un intéressant Mémoire sur le fer-

leur état de cohésion ; mais il paraît que d'autres causes qu'un rapprochement de molécules s'opposent à la fermentation du sucre par la matière animale séparée de la lie ; car elle n'a pas mieux réussi à l'effectuer, quoique préalablement dissoute par des traces d'alcali. On n'a pas obtenu un meilleur résultat en lui faisant éprouver un commencement de putréfaction avec de l'eau, dans laquelle elle a fini par se dissoudre par le développement d'une petite quantité d'ammoniaque.

La matière animale de la lie, comparée au fromage et à l'albumine, présente quelques propriétés communes à ces deux substances, mais elle s'en éloigne par d'autres caractères. Elle a si peu de tendance à se dissoudre dans les acides, que ceux-ci la précipitent entièrement de sa dissolution dans l'eau bouillante qui n'en retient

---

ment, a observé que celui-ci, mis en contact à plusieurs reprises avec de l'eau sucrée, laisse une substance blanche, insoluble dans l'eau, qui ne donne point d'ammoniaque lorsqu'on la soumet à l'action du feu. J'ai répété la même expérience avec de la lie de vin, et je me suis assuré que le résidu qui avait perdu la faculté d'exciter la fermentation était tout autant azoté qu'auparavant, mais son aggrégation était plus marquée que dans la lie fraîche ; aussi il se précipitait beaucoup plus promptement que celle-ci de l'eau dans laquelle il était délayé. Il retenait d'ailleurs assez intimement une proportion plus considérable de phosphate et de tartrate de chaux qui, sans doute, n'ont pas peu contribué à mettre obstacle à la fermentation, et ont même suffi pour empêcher la plus grande partie de ce résidu de se dissoudre dans la potasse.

cependant que des traces. Les acides affaiblis au contraire dissolvent facilement le caséum et l'albumine. Ces deux substances, saturées par un alcali, fournissent un mucilage très-collant, tandis que celui qu'on obtient par la matière animale de la lie n'a absolument aucune disposition à coller. Bien que cette matière semble posséder des propriétés particulières qui la distinguent du caséum, je suis assez disposé à penser qu'elles ne sont dues qu'à la présence d'une petite quantité de tannin, surtout en faisant attention que la lie qui fait l'objet de cet examen provient d'un vin rouge auquel on a fait subir une première fermentation avec la grappe du raisin. Au reste, nous allons voir que cette lie, traitée par l'alcool bouillant, fournit en effet un peu de tannin; d'où il résulte que, si on veut bien apprécier la matière animale dont il s'agit, il faudra la rechercher dans le suc de raisin où je présume qu'elle est dissoute par la présence des acides libres et du sucre.

Si dans une dissolution de lie dans l'eau légèrement alcalisée par la potasse on verse de l'acétate de chaux pour séparer l'acide tartrique, ainsi que la matière animale, et qu'on évapore convenablement la liqueur filtrée, l'alcool faible en sépare encore du tartrate de chaux; si ensuite on y ajoute de l'alcool plus concentré, il en précipite une matière analogue à la gomme, quoique sa dissolution dans l'eau soit légèrement troublée par l'infusion de galle.

Action de l'alcool sur la lie.

La lie fortement exprimée, mise en ébullition avec de l'alcool rectifié, fournit une liqueur brune, laquelle,

filtrée bouillante, laisse déposer en refroidissant une matière grasse qui accompagne ordinairement les substances azotées. Elle ressemblait à de la cire blanche; mais elle n'a pu être complètement séparée de la lie que par l'acide nitrique, et on a obtenu en même temps de l'acide oxalique et une matière jaune amère. La liqueur alcoolique brune évaporée passe à l'orangé, puis au rouge vif, et laisse déposer une matière huileuse verte semblable à la chlorophylle, que l'on peut séparer de la partie soluble par le lavage à l'eau qui prend une couleur très-foncée de vin rouge. Cette teinture, qui passe au vert par les alcalis et par l'acétate de plomb, et au brun par le carbonate de chaux, contient évidemment le même principe colorant placé sous la pellicule du raisin noir. La même liqueur contenait en outre une petite quantité de tartre, ainsi qu'une matière astringente qui a formé un précipité avec la colle de poisson, et a pris une couleur verte avec le sulfate de fer peroxidé.

Incinération de la lie.

20 grammes de lie desséchée, exposés au feu dans un creuset d'argent, ont brûlé avec beaucoup de flamme due en partie à la matière grasse. Il est resté une cendre blanchâtre du poids de 7,2 grammes, laquelle, bien lavée, a laissé un résidu insoluble pesant 2,2 grammes. La lessive alcaline, saturée d'acide acétique, évaporée ensuite, puis traitée par l'alcool à 39°, lui a abandonné une quantité d'acétate de potasse correspondante à 12,15 grammes de tartrate acide de potasse contenus dans la lie.

Il est resté une portion insoluble dans l'alcool, du poids de 0,56 gram., formée en grande partie de sulfate de potasse, duquel l'alcool chaud à 20° a séparé environ 0,1 gram. d'un sel incristallisable, devenant visqueux en attirant l'humidité de l'air, ne contenant point de chlore, et formant avec le nitrate d'argent un précipité blanc entièrement soluble dans l'acide nitrique, et avec l'eau de chaux un dépôt gélatineux. C'était donc du phosphate de potasse ; mais le sulfate de potasse en retenait encore qui n'a pu lui être enlevé en totalité par l'alcool affaibli. Au reste, il me paraît que la présence du phosphate de potasse dans la cendre de la lie pourrait être attribuée à la réaction du carbonate de potasse sur le phosphate de chaux. Le sulfate de potasse est dû sans doute aussi en partie à la combustion du soufre contenu dans la matière animale.

Les 2,2 grammes de résidu de la cendre insolubles dans l'eau ont été mis en ébullition pendant long-temps avec de l'acide acétique, et, après avoir chassé l'excès d'acide, on a séparé la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité, chauffé au rouge, a laissé 0,56 gram. de carbonate de chaux, équivalant à 1,05 gram. de tartrate de chaux contenu dans la lie.

La liqueur séparée de l'oxalate de chaux, évaporée avec du carbonate de potasse, a fourni, par le lavage à l'eau bouillante, 0,04 gram. de carbonate de magnésie, qui représentent 0,08 gram. de tartrate de magnésie.

La portion de la cendre insoluble dans l'acide acétique bouillant chauffée jusqu'à sec avec de l'acide hydrochlorique, et le résidu repris par le même acide, a laissé 0,4 gram. de silice retenant quelques grains de sable, et

sans doute aussi un peu d'alumine étrangère aux raisins. L'ammoniaque a produit dans la dissolution hydrochlorique un précipité blanc gélatineux abondant, qui pesait 1,2 gram. après avoir été rougi au feu.

Je crois pouvoir établir que 100 parties de lie de vin rouge desséchée sont composées de :

1°.	Matière animale paraissant d'une nature particulière	20,70
2°.	Matière grasse molle de couleur verte (chlorophylle)	1,60
3°.	Matière grasse blanche ayant la consistance de la cire	0,50
4°.	Phosphate de chaux	6,00
5°.	Tartrate acide de potasse	60,75
6°.	Tartrate de chaux	5,25
7°.	Tartrate de magnésie	0,40
8°.	Sulfate de potasse }	2,80
9°.	Phosphate de potasse }	
10°.	Silice mêlée de grains de sable	2,00
11°.	Matière gommeuse } quantité indéterminée peu considérable.	
12°.	Matière colorante rouge des raisins }	
13°.	Tannin }	
	Total	100,00.

M. Couverchel, parlant du fait bien connu que l'amidon se convertit en sucre par les acides, a supposé gratuitement, dans un Mémoire sur la maturation des fruits, qu'ils contiennent une matière analogue à la fécule, et prétend l'avoir découverte particulièrement

dans le raisin et dans la lie de vin ; mais, d'après un assez grand nombre d'expériences que j'ai tentées, je doute de son existence dans le parenchyme de tous les fruits charnus ou succulens ; et, à cet égard, je suis parfaitement d'accord avec M. Bérard.

Nancy, 29 juin 1831.

Note *sur la limite de la perception des sons graves ;*

Par M. Savart.

J'ai publié, dans le tome 44, page 337, de ces Annales, une Note dont le but principal est d'établir que, s'il existe une limite au-delà de laquelle les sons aigus cessent d'être perceptibles pour l'oreille humaine, cette limite est beaucoup plus éloignée qu'on ne l'avait d'abord pensé, puisqu'on peut entendre des sons qui résultent de plus de 40,000 oscillations simples par seconde. J'annonçais à la fin de cette Note, que s'il était possible de produire sur l'organe de l'ouie une suite d'impressions qui pussent, à l'occasion de chaque impulsion, durer plus long-temps qu'un seizième de seconde, il n'était pas douteux qu'on pourrait percevoir des sons plus graves que ceux qui sont produits par trente-deux oscillations simples par seconde, et que par conséquent il n'y aurait pas non plus de limite à la perception des sons graves. J'ai cherché à réaliser cette hypothèse par un moyen de production du son qui, jusqu'ici, était, je crois, resté entiè-

rement inconnu, et dont je vais d'abord essayer de donner une idée.

Lorsqu'une roue composée d'un plus ou moins grand nombre de rais est animée d'un mouvement de rotation, elle imprime à l'air qui l'environne un mouvement dans le même sens que le sien : or, tandis que ce mouvement est imprimé à l'air, si l'on approche de la roue, dans la direction de l'un de ses rayons, le bord d'une planche mince ou d'une feuille de carton dont le plan soit perpendiculaire à celui de la roue, il est clair que le courant d'air sera momentanément interrompu, lorsque l'un des rais viendra à passer devant cette espèce d'obturateur, et que pendant tout le temps que le rais emploira pour le franchir, le fluide se comprimera en dessus de l'obstacle en même temps qu'il se dilatera en dessous, de manière qu'au moment où le rais échappera, l'air comprimé se précipitera dans le vide imparfait qui aura été produit. On conçoit que si la vitesse de rotation est suffisamment grande, il devra résulter de ce mouvement subit de l'air un bruit analogue à celui qui a lieu lorsque ce fluide se précipite dans un vase qui contient de l'air plus ou moins dilaté ; c'est aussi ce qui a lieu, et comme cet effet est le même pour chaque rais, il se produit une suite de petites explosions dont le nombre est proportionnel au nombre des rais et à la vitesse de rotation de la roue ; et qui, lorsqu'elles sont assez multipliées dans une seconde de temps, donnent naissance à un son soutenu qui peut acquérir beaucoup d'intensité, si, au lieu d'un seul obturateur, on en dispose quatre dans un même plan diamétral de la roue.

Tel est, en général, le principe sur lequel repose la

construction de l'appareil dont j'ai fait usage. Il faudrait maintenant étudier dans ses particularités ce nouveau moyen de production du son, et tâcher de déterminer exactement l'influence de la longueur, de l'épaisseur et de la largeur des rais, ainsi que celle de l'épaisseur des obturateurs ; mais comme j'ai seulement en vue, dans cette Note, de m'occuper de la limite de la perception des sons graves, je laisserai pour le moment toutes ces questions de côté, et je me bornerai à dire que l'expérience montre 1° que l'intensité du son croît très-rapidement avec la longueur des rais ; 2° que, pour obtenir des coups très-secs et très-intenses, il faut que l'arête du rais soit parallèle à celle de l'obturateur à l'instant où il la dépasse, et que le bord de l'obturateur ne soit pas éloigné de plus d'un millimètre du plan dans lequel circule la barre. 3° Enfin, que le nombre des coups dans un temps donné étant déterminé, ils sont d'autant plus intenses que le nombre des rais est moins grand, ou en d'autres termes, qu'ils sont animés d'une plus grande vitesse.

La construction de l'appareil dont j'ai fait usage est basée sur ces observations : il est composé d'une roue de quatre pieds et demi de diamètre destinée à imprimer un mouvement de rotation à une barre de fer d'environ deux pieds et demi de longueur, de deux pouces de largeur et de six lignes d'épaisseur, qui est traversée au milieu de sa longueur et perpendiculairement à ses plus larges faces par un axe qui tourne dans des coussinets fixés à un banc très-solide et très-lourd sur lequel est également montée la grande roue motrice. De chaque côté du plan circulaire décrit par la barre et suivant une

de ses diamétrales, sont disposées deux planches minces qui reposent sur les faces supérieures du banc et qui peuvent à volonté être plus ou moins rapprochées des faces de la barre qui doit circuler entre elles. Au moyen d'un compteur adapté à l'axe même de la barre on peut facilement déterminer le nombre de tours qu'elle exécute par seconde. Il est évident que, dans cette disposition, le nombre des coups est double du nombre des tours, puisqu'à chaque demi-révolution de la barre il y a un choc de produit.

Lorsque la barre commence à décrire ses révolutions, la vitesse étant peu considérable, on entend d'abord des coups séparés les uns des autres et qui ressemblent à des explosions extrêmement faibles; mais lorsque la vitesse devient plus grande, les coups deviennent de plus en plus intenses, au point qu'on serait tenté de croire que la barre frappe contre un corps solide, et en même temps on entend un son soutenu extrêmement grave qui paraît d'abord très-faible, mais qui ensuite acquiert une intensité extraordinaire lorsque les chocs sont assez voisins les uns des autres pour que les impressions produites par chacun d'eux sur l'organe de l'ouie durent assez long-temps pour se superposer d'une manière convenable. Néanmoins, avec l'appareil dont il s'agit, le nombre des tours ne pouvant guère être plus grand que de vingt-cinq ou trente par seconde, on perçoit toujours chaque choc indépendamment du son continu, de sorte que le son est toujours de la nature de ceux qu'on appelle sons ronflans (1); il a d'ailleurs une telle intensité

(1) Avec une roue de deux pieds et demi de diamètre, formée par huit rais, et animée d'une vitesse de rotation

que toutes les personnes qui ont assisté à ces expériences en ont toujours été étonnées ; et en effet cette intensité est telle que, dans une pièce fort grande, il est impossible d'entendre le moins du monde le son d'un orgue ou d'une basse, non plus que les sons de la voix humaine, tandis que l'appareil est en jeu.

Le point important était ici de déterminer exactement pour quel nombre de coups on commencerait à percevoir le son soutenu ; or, l'expérience ayant été faite à diverses reprises devant un grand nombre de personnes, toutes se sont accordées pour fixer cette limite autour de sept ou huit chocs par seconde, ce qui correspond à quatorze ou seize vibrations simples par seconde. Mais cette limite ne peut pas être considérée comme absolue, car avec un appareil d'un rayon plus petit, le son soutenu ne paraît qu'à l'occasion d'un bien plus grand nombre de coups, de sorte qu'il est naturel de conclure de là que si la barre mobile était plus longue, les coups étant beaucoup plus forts, le son soutenu se ferait sentir pour un nombre de chocs beaucoup moindre.

Ainsi, jusqu'ici rien n'établit qu'il y ait des limites tant à la perception des sons graves qu'à celle des sons aigus, et, au contraire, les faits *semblent* établir que si la durée de la sensation produite par chaque choc pouvait être diminuée proportionnellement à l'augmentation

---

convenable pour obtenir cinquante à cent coups par seconde environ, les sons sont d'une rondeur, d'une force, et d'une pureté admirables, et l'on ne distingue plus du tout le son soutenu des coups périodiques qui le produisent.

du nombre des chocs, dans un temps donné, les sons les plus aigus seraient perçus avec autant de facilité que ceux qui le sont beaucoup moins; tandis que, au contraire, si l'on pouvait augmenter la durée de la sensation produite par chaque coup proportionnellement à la diminution de leur nombre, toujours dans un temps donné, les sons les plus graves seraient aussi facilement perceptibles et aussi soutenus que ceux qui sont moins graves et qui semblent plus en relation avec la sensibilité de notre organe.

Lettre *de M.* Roulin *à l'Académie des Sciences, sur les Propriétés nutritives de la gélatine.*

Monsieur le Président,

Dans un Mémoire présenté récemment à l'Académie, M. le docteur Donné a élevé des doutes sur les propriétés nutritives de la gélatine, et, s'appuyant sur quelques expériences dont les résultats semblent opposés à ceux des essais antérieurs, il a cru devoir réclamer un nouvel examen de la question. Ce vœu n'a rien que de conforme à ceux que M. Darcet lui-même a constamment exprimés, et l'Académie peut-être jugera qu'il y a moins d'inconvéniens à suspendre pour un peu de temps les applications d'une découverte utile, qu'à laisser enraciner des défiances auxquelles les classes peu éclairées n'ont que trop de disposition. Cependant, en supposant que l'on entreprenne une nouvelle série d'expériences, comme les résultats définitifs se feront nécessairement

attendre beaucoup, j'ai pensé qu'il me serait permis de présenter dès à présent quelques observations qui me sont personnelles, et qui conduisent à de toutes autres conclusions que celles de M. Donné. Si je me permets quelques réflexions sur la marche qu'a suivie cet expérimentateur, ce sera seulement comme moyen de rattacher à la question certaines considérations qui me paraissent ne devoir pas y rester étrangères, et j'espère que la commission chargée de l'examen du Mémoire n'y verra point l'intention de devancer son jugement.

A l'expérience que M. Donné a faite sur lui-même, j'en opposerai une dont j'ai été le sujet, et à laquelle ont été soumis en même temps deux hommes adultes, deux jeunes gens de 15 à 18 ans, et un nègre de 50 à 60 ans. Ces cinq personnes m'accompagnaient dans une excursion que je fis vers la fin de l'année 1825 dans les forêts qui couvrent la pente occidentale de la Cordilière du Quindiù (république de Colombie). Le voyage, qui devait être seulement de deux jours, en dura quatorze, et dès la fin du troisième nos vivres étaient complètement épuisés. Cependant le guide assurait que nous étions tout près d'arriver, et nous continuâmes à aller en avant, comptant sur la nourriture que le bois nous fournirait : les forêts de la Cordilière offrent en effet presque partout une grande abondance de gibier; mais nous nous étions engagés dans une vallée profondément encaissée, où pendant neuf jours nous ne trouvâmes pas un seul animal, pas un seul fruit bon à manger, pas un de ces végétaux à racine féculente, qui sont si communs sur les basses collines du pied de la chaîne, enfin pas un seul palmiste à chou; seulement nous eûmes en assez grande

abondance de petits palmiers épineux, dont le cœur était mangeable, quoiqu'un peu acerbe, et des tiges d'*heliconia*, dont les parties intérieures étaient tendres et sans mauvais goût. Nous usâmes largement de l'un et de l'autre, et en comptant ce que nous mangions en marchant, et ce que nous emportions pour le faire cuire à la couchée, chacun de nous, dans les vingt-quatre heures, en consommait bien près de deux livres. Cependant nos forces baissaient rapidement, et l'abattement de l'esprit suivant celui du corps, il vint un moment où mes hommes, frappés d'une circonstance extraordinaire et qu'ils regardèrent comme un présage certain de leur perte, se couchèrent à terre pour attendre la mort, sans que mes prières non plus que mes raisonnemens parvinssent à ébranler leur résolution. Enfin le guide, qui s'était montré plus accessible à la raison que ses compagnons, et qui d'ailleurs avait à sauver la vie de son fils en même temps que la sienne, résolut de tenter un dernier effort. Il fit rôtir une de ses sandales, qui était de cuir non tanné et fort amolli par l'humidité du bois, et commença à la ronger. Nous suivîmes son exemple, et après avoir mangé chacun un tiers de semelle, ce qui ne nous coûta pas moins de deux heures de mastication, nous nous sentîmes assez bien remis pour reprendre notre route. Nous ne renonçâmes pas pour cela aux cœurs de palmiers, mais nous observâmes à chaque fois que ce mets relevait beaucoup moins nos forces qu'un morceau de cuir rôti. Enfin, après avoir mangé cinq paires de sandales et un tablier de peau de cerf comme celui dont usent les postillons, nous arrivâmes à un lieu habité. Il est vrai que dans les deux derniers jours, ayant repris les

hauteurs du bois, nous eûmes du gibier (quatre alectors et un petit tinamou); mais nous aurions pu évidemment nous passer de ce secours, et avec cinq paires de sandales qui nous restaient nous n'aurions pas perdu courage, dût l'expédition se prolonger encore de huit jours.

Pendant tout le voyage nous eûmes du sel à discrétion, le dernier lieu habité que nous avions trouvé à notre entrée dans le bois étant une saline où chaque homme avait fait gratis une petite provision pour rapporter dans sa famille. Je note cette circonstance, parce je considère le sel comme jouant un rôle de très-haute importance dans notre régime alimentaire, et comme étant de tous les élémens qui, sous une foule de combinaisons différentes, peuvent entrer dans ce régime, celui qu'il est le plus difficile d'y remplacer. M. Darcet a eu sans doute cette idée en vue quand il a conseillé de mêler à la solution de gélatine les mêmes substances salines qui se trouvent dans le bouillon ordinaire. M. Donné, au contraire, semble n'avoir considéré l'addition du sel que comme un moyen de rendre les mets agréables au palais, et il a cru remplir également bien cette indication quand il a fait usage de la gélatine, en relevant la saveur de cette substance par de l'oseille, du citron ou du rhum en place de sel. Au reste, presque tous les physiologistes qui ont fait des essais sur les propriétés alimentaires des diverses substances ont négligé cette considération; comme elle me paraît fort importante, je crois devoir m'y arrêter.

On n'a pas trouvé, que je sache, une seule nation qui ne fît usage dans ses alimens de sel, ou du moins de

bases alcalines susceptibles d'être aisément converties en sel dans leur estomac. Or, un usage si général ne saurait évidemment être considéré comme tenant à un besoin factice ; il ne faudrait pas y voir non plus le résultat d'une haute prévoyance. L'homme qui sale son potage songe à le rendre non plus profitable, mais plus savoureux : il en est du goût pour le sel comme de tous les penchans que les animaux ont reçu pour leur conservation, penchans qui les portent par l'attrait du plaisir à rechercher les choses qui leur sont nécessaires, même avant que l'expérience leur en ait enseigné l'utilité.

Quand les Espagnols ont pénétré dans le Nouveau-Monde, ils y ont trouvé partout le sel objet principal et souvent unique de commerce. Dans l'état dont la civilisation était la plus avancée, au Mexique, le sel était l'objet d'un monopole, et tandis que les autres industries étaient libres, leurs produits ne payant l'impôt qu'en arrivant au marché, le sel de Tezcuco (mélange de muriate et de carbonate de soude) était exploité pour le compte du prince. Dans l'Amérique du sud, la possession des sources salées d'Enemocon avait fait du Zippa de Bogota le prince le plus puissant de tous les pays situés entre l'isthme et la ligne équinoxiale. C'était en retour de cette denrée qu'entrait tout l'or que les Espagnols trouvèrent sur le plateau, et c'est même dans le commerce qu'on en faisait au loin qu'il faut reconnaître la cause principale de l'événement le plus étrange de toute la conquête, de la rencontre des trois lieutenans Quesada, Federmann et Benalcazar, partis l'un de Sainte-Marthe, l'autre de Coro, et le troisième de Quito. Benalcazar, il est vrai, venait à la recherche du roi doré

(el dorado) de Guatavita ; mais Quesada et Federmann se dirigeaient l'un de l'embouchure du Rio-Carare dans la Magdeleine, l'autre du village de la Fragua sur le Meta, vers le bourg d'Enemocon, où ils avaient appris que se fabriquait le sel dont ils avaient trouvé des entrepôts réguliers sur le bord des deux fleuves.

Le commerce du sel était quelquefois interrompu complètement par les guerres qui s'élevaient entre les diverses tribus. Dans ce cas, les peuplades éloignées de la mer ou des sources salées avaient recours à différens moyens pour remplacer le sel. Dans quelques lieux on recueillait à la surface du sol, ou sur les escarpemens des montagnes schisteuses, un mélange efflorescent de différens sels à base de soude, de chaux et même de magnésie ; dans d'autres, on obtenait de petites quantités de salpêtre de houssage ; enfin certains Indiens, au rapport de Gomara (*Historia de las Indias*, chap. LXXII), faisaient évaporer leur urine pour y reprendre les sels qui s'y trouvaient. Gomara est à ma connaissance le seul auteur qui signale cet usage pour l'Amérique ; mais je crois que depuis peu des voyageurs l'ont aussi trouvé établi en Afrique. On sent que les différentes méthodes que je viens d'indiquer variaient nécessairement selon les localités ; mais ce qui était très-général, comme nous l'apprennent les historiens de la conquête, c'était de substituer la potasse au sel. Cet alcali, quand on le destinait aux usages alimentaires, ne se préparait pas avec tous les végétaux indifféremment, mais avec le cœur d'une espèce particulière de palmier, et la lessive était, avant l'évaporation, clarifiée au moyen d'une colle animale. Cette préparation exigeant beaucoup de soins,

n'était pas à la portée des hommes engagés dans les longues expéditions de chasse ou de guerre ; mais dans ce cas, au lieu d'extraire la potasse de la cendre, on employait la cendre elle-même. Cet usage, né du besoin de peuples sauvages, a été conservé par un caprice du goût chez des hommes civilisés. Encore aujourd'hui, à Santa-Fe, on mange parfois dans les maisons les plus riches la mazamorra de Ceniza ; c'est une bouillie de maïs, à laquelle, au lieu de sel, on mêle la fleur de cendres, qu'on prend avec le dos humide de la cuiller sur la surface des charbons ardens.

Je n'ai parlé jusqu'ici du sel que par rapport à l'homme; mais je pourrais montrer aussi que pour les autres animaux à sang chaud il n'est guère moins nécessaire. S'il y avait une exception à faire, ce serait peut-être pour les animaux purement carnassiers, parce que ceux-là, dans la proie dont ils se nourrissent, trouvent tout rassemblés les différens matériaux qui devront entrer dans la composition de leur corps. Pour les chiens, qui, dans l'état de nature, ne vivent pas seulement de chair, mais mangent des racines, des fruits pulpeux, des céréales, ils se montrent assez friands de sel. Valla, dans son traité *De Physicis quæstionibus* (1529), remarque que les chiennes conçoivent plus promptement et plus sûrement quand elles ont été pendant quelque temps nourries d'alimens salés. Le même auteur a remarqué que le bois imprégné de sel devient pour les rats un mets savoureux, et que ces animaux pullulent dans les bâtimens où l'on a transporté du sel.

Pour les bêtes à cornes, les avantages du sel ont été reconnus de toute l'antiquité, et sont aujourd'hui juste-

ment appréciés par les agronomes les plus habiles. Dans l'Amérique du sud, le bétail n'est point comme chez nous l'objet de soins multipliés; il n'a besoin ni d'abri, ni de provision de fourrages, mais il a souvent besoin de sel, et l'homme est tenu de lui en fournir dans les lieux où les herbes des pâturages n'en contiennent pas une quantité suffisante. Il faut que cette coutume ait été reconnue bien nécessaire pour qu'elle se soit établie dans des lieux où le sel, tiré de fort loin, est cher, et où le bétail est à bas prix, comme dans le haut Casanare, où un taureau de trois ans se vend de 6 à 8 piastres (30 à 40 francs). Les petites sources saumâtres qui se trouvent en un grand nombre de lieux sont bien connues des animaux domestiques ou sauvages, qui s'y rendent de fort loin, et qui, non contens d'en boire l'eau, lèchent longuement la terre imprégnée de particules salines. Cette circonstance a fait donner aux sources dont je parle, en Colombie, le nom de *lambederos* (léchoirs), et aux Etats-Unis celui de *licks*, qui a la même signification. Une terre qui a quelque *lambederos* se vend beaucoup plus cher que celle qui n'en a pas, parce que le bétail s'y plaît davantage, et y réussit mieux. Cette avidité que montrent les vaches pour l'eau saumâtre, elles la manifestent de même pour l'urine humaine, et dans les villages elles viennent la nuit, près des maisons, lécher les places où l'on en a répandu dans le jour. Les sels contenus dans les excrétions cutanées ne les attirent pas moins; une selle imprégnée plusieurs fois de la sueur d'un cheval ne peut être abandonnée un instant dans les champs sans courir le risque d'être aussitôt mâchée; une chemise qu'on a portée est mâchée de même,

si on l'expose dans un lieu où le bétail ait accès, et le linge lessivé même n'est pas épargné s'il n'a été ensuite soigneusement lavé à l'eau claire, et bien purgé de toute potasse.

Le Vaillant a vu en Afrique ses bœufs de transport ronger avidement, au retour de certains pâturages, les os qu'ils trouvaient épars dans le camp. Je ne cite pas Le Vaillant comme une autorité bien imposante; mais si dans ce cas il dit vrai, et le fait ne semble pas être de ceux qu'on prend plaisir à inventer, il faut admettre que ses bœufs cherchaient dans les os des sels à base de chaux, à moins qu'on n'aime mieux croire que c'était la gélatine qu'ils y cherchaient.

Les chevaux et mules employés dans de longs voyages sont, comme les bêtes à cornes, exposés à souffrir de l'usage d'alimens trop peu salés. Dans ce cas ils présentent souvent un symptôme singulier, déjà signalé par M. Magendie chez des animaux nourris au sucre, à l'huile, à la gomme; leur cornée est sujette à s'attaquer: il n'est pas rare d'observer cette maladie chez les bêtes de selle qu'on mène d'une traite de Caracas à Bogota, et d'être témoin bientôt après de leur singulière guérison. Il se trouve sur cette route, à *Lagunillas*, près de Merida, un petit lac dont le fond est tapissé de sesqui-carbonate de soude, et dont les eaux sont très-chargées de ce sel. De plus d'une demi-lieue les animaux sentent ce lac; tout fatigués qu'ils sont, ils pressent le pas, et en approchant ils courent; ils boivent avec une avidité extraordinaire cette eau saumâtre, dont l'usage, continué quelques jours, suffit avec le repos pour les remettre

complètement, et rendre leurs yeux aussi sains que jamais.

Si des mammifères on passe aux oiseaux, on retrouve pour ceux-ci la même nécessité de sel. Ainsi on sait fort bien que pour attacher des pigeons à leur colombier, il ne suffit pas de leur y faire trouver constamment de l'eau et du grain, et l'on a soin d'y mettre encore des masses de mortier où le sel et la chaux entrent en grande proportion. Dans le cas même où les pigeons ne sortent pas, on leur donne du sel, et l'on remarque que quand on néglige cette précaution, l'altération de leur santé se manifeste par une diminution sensible de fécondité. La seiche qu'on suspend aux cages des serins remplit un objet analogue à celui du mortier salé des pigeonniers.

J'aurais encore bien d'autres faits du même genre à citer; mais ceux que j'ai présentés suffisent, ce me semble, pour établir la nécessité de faire entrer le sel dans le régime des animaux sur lesquels on essaie les propriétés nutritives des substances employées comme alimens. Je reviens maintenant à la gélatine. Je ne suis pas le seul qui en ait fait usage en la prenant dans le cuir, et j'ai depuis eu connaissance d'un grand nombre de cas très-semblables aux miens; je me contenterai d'indiquer ceux qui m'ont été racontés par les individus mêmes qui avaient eu recours à ce moyen. En 1812, la population de Carthago émigrant en masse à l'approche des Espagnols, se trouva dans cette même montagne du Quindiù, et à quelques lieues seulement plus au sud, exposée à un manque de vivres presque complet : plusieurs personnes n'eurent pendant près de dix jours d'autre nourriture que le cuir non tanné des malles abandonnées sur

la route. Dans la même Cordilière, mais plus loin, et du côté du nord, dans le paramo d'Hervé, des marchands qui conduisaient de la contrebande ont vécu de même, se trouvant enfermés dans une gorge sans issue par la crue subite et prolongée du torrent de Guarino. En 1818, une troupe de soldats colombiens qui remontait par eau d'Angostura à Pore fut abandonnée par les bateliers indiens à une saison où les hautes eaux rendaient toute pêche infructueuse. Les vivres épuisés, les soldats n'eurent pendant plus de quinze jours pour tout aliment que les cuirs qui servaient de couverture aux barraques des deux canots.

Si des hommes ont pu se soutenir plusieurs jours en mangeant du cuir, substance qui se résout entièrement en gélatine, d'où vient que lorsque M. Donné a voulu administrer à des chiens la gélatine extraite des os, qui ne diffère point chimiquement de la première, l'un de ces chiens a refusé constamment d'en manger et l'autre s'en est dégoûté dès les premiers jours? Leur répugnance prouve-t-elle quelque chose contre les propriétés nutritives de la gélatine? Je ne le crois pas. Cette répugnance au contraire me semblerait fournir une indication de haute importance si elle se présentait chez les animaux sauvages et en pleine liberté. Dans cet état, les animaux sont bien guidés par leurs impulsions pour s'approprier les substances qui leur conviennent et rejeter celles qui leur nuisent; mais du moment où ils sont soumis à l'homme, ils ne trouvent plus dans leurs penchans des conseillers aussi infaillibles. Des brebis, des chèvres s'empoisonnent assez souvent en mangeant des anémones sauvages, tandis que les chevreuils et les cerfs qui sor-

tent à l'aube pour paître sur la lisière du bois ne touchent jamais à ces mêmes plantes. Le chien, qui de tous les animaux est celui sur lequel l'influence de la domesticité s'est fait le plus sentir, a perdu encore plus sous ce rapport que le gros et le menu bétail. Il a perdu d'autant plus qu'il a été de la part de l'homme l'objet de soins plus spéciaux, à mesure que son existence a été plus intimement liée à la nôtre, il a perfectionné les qualités qui pouvaient nous être utiles; mais ce n'a été qu'aux dépens de celles qui devaient servir à sa propre conservation. Ainsi le chien de chasse se sert plus habilement de ses sens que le chien de basse-cour pour suivre et pour atteindre le lièvre que son maître doit manger; mais le gibier pris, ces mêmes sens le trompent à notre profit et à son détriment, il ne touche pas à ce gibier qui le nourrirait, tandis que son camarade qui n'aurait pas su l'obtenir en fera très-bien son repas. Qu'on ne croie pas que ce soit la crainte des châtimens qui l'arrête, car tel braque qui se laisse mourir de faim près d'une perdrix vole souvent un morceau de viande de boucherie après avoir été plus d'une fois fouetté pour le même fait. S'il ne mange pas de gibier, c'est qu'il éprouve une véritable répugnance, il est la dupe des sensations perverties. Le chien d'appartement, le bichon, le doguin ne sera pas sujet ainsi à aucune aversion déterminée; mais pour peu que l'on consulte ses goûts, son appétit ne deviendra pas moins capricieux que celui de sa maîtresse.

Les chiens demi-sauvages que j'ai trouvés en Colombie, dans les huttes des Indiens et des métis, ne sont pas, on le pense bien, gâtés comme ceux dont je viens

de parler par un excès de soins ; ceux-là, je suis porté à le croire, ne feraient pas fi de la gélatine. Je n'ai pas eu, il est vrai, l'occasion de leur en présenter ; mais je puis dire que, pour le cuir, leur goût n'a pas été plus difficile que le mien. Je me souviens que, couchant dans des cabanes sans porte, j'ai été obligé quelquefois de dormir avec mes bottes, les chiens les faisant tomber en sautant du plus haut point où je pouvais les accrocher et venant les tirer jusque de dessous ma tête. Peut-être croirait-on qu'ils étaient attirés par la graisse qui avait servi à assouplir le cuir ; mais ils ne montraient pas moins d'avidité pour des cravaches de cuir de lamentin que la graisse n'avait jamais touchées, et ils m'en ont mangé deux ou trois, tout prévenu que j'étais de leur mauvais dessein.

Il me semble que les faits que je viens d'exposer conduisent à des conclusions tout autres que celles des expériences de M. Donné, cependant je demande comme lui que les propriétés nutritives de la gélatine fassent l'objet d'un second examen ; non que ces propriétés me semblent douteuses, mais parce que je ne crois pas qu'une découverte aussi importante que celle de M. Darcet ne saurait être constatée d'une manière trop solennelle, parce que je désire que la classe pauvre qui semble devoir principalement en profiter l'accueille sans nulle défiance et ne puisse conserver l'injuste soupçon qu'on l'affame par économie.

Recevez, Monsieur le Président, etc.

La question soulevée dans le Mémoire qui a donné l'occasion de cette lettre se compose de deux parties bien distinctes ; l'une relative aux propriétés de la gélatine,

l'autre à son application au régime alimentaire des hôpitaux. Il est bien évident que dans le cas où la première partie serait résolue négativement, l'autre le serait en même temps; mais dans le cas où l'on se prononcerait pour l'affirmative sur le premier point, le second resterait encore complètement sujet à discussion. Je n'ai pas les données nécessaires pour apprécier la valeur des objections qui ont été présentées à ce sujet, et je me contenterai de les indiquer. Elles me semblent se réduire aux trois suivantes : 1° La substitution proposée n'offre pas l'économie sur laquelle on avait compté. 2° La gélatine préparée pour l'usage des hôpitaux se putréfie avec une extrême facilité, ce qui entraîne non-seulement des pertes considérables, mais encore l'inconvénient bien plus grand que dans certaines saisons le bouillon destiné au malade vient tout-à-coup à manquer. 3° Que le bouillon de gélatine des hôpitaux a un goût qui le rend désagréable aux malades.

Il est très-certain qu'un aliment pris avec dégoût ne fait pas le même bien que celui qu'on prend avec plaisir, et la différence est surtout sensible pour des convalescens; mais est-il vrai que la solution de gélatine soit si répugnante? On ne peut pas s'en rapporter entièrement au dire des malades, qui, à mesure qu'ils étaient plus mal chez eux, sont plus exigeans à l'hôpital et plus disposés à se plaindre; il ne faut pas non plus comparer cette solution avec le bouillon dans les ménages, dont la qualité dépend en partie de ce qu'il est fait en petite quantité et dans des vases de terre, mais avec le bouillon commun d'hôpital qui n'est rien moins que savoureux.

Le mode d'administration de la gélatine est probable-

ment susceptible de recevoir d'importantes améliorations. Par exemple, tout nourrissant qu'est le bouillon à la gélatine, il l'est moins, je crois, qu'un bouillon à la viande. Dans ce cas, ne pourrait-on pas, tandis qu'on donnerait au convalescent sa soupe à la gélatine avec une portion de rôti, avoir pour le malade qui ne prend pas encore d'alimens solides du bouillon fait par le procédé ordinaire.

LETTRE *de M.* E. Bary *aux Rédacteurs, sur la Détermination élémentaire du minimum de déviation qu'un rayon de lumière homogène puisse subir en traversant un prisme donné.*

MESSIEURS,

J'ai l'honneur de vous adresser un calcul tout-à-fait élémentaire, dont l'objet est de trouver le minimum de déviation qu'un rayon de lumière homogène puisse subir en traversant un prisme donné. On sait que ce minimum répond à l'égalité des angles d'incidence et d'émergence, et que dans beaucoup d'expériences de dioptrique il est avantageux de disposer les prismes de manière que cette égalité ait lieu. Ce minimum de déviation peut se déterminer, comme tous les maxima et minima, par le calcul différentiel (voir l'Optique de Lacaille ou le Traité de Physique de Biot); mais dans les cours de physique des colléges royaux, les élèves n'étant pas encore initiés à ce calcul, une telle solution ne saurait leur être présentée. Quant à la démonstration

synthétique donnée à ce sujet par Newton (*Lectiones opticæ*, *propositio* 25), elle s'appuie sur une suite de lames géométriques qu'il faudrait exposer préalablement, ce qui formerait un ensemble long et pénible. Je crois donc qu'il ne sera pas inutile, pour l'enseignement de l'optique, de communiquer à vos nombreux lecteurs une solution assez simple du problème dont il s'agit, fondée sur la trigonométrie et l'algèbre.

Soit BAC une section perpendiculaire aux arêtes du prisme donné (1); soient LI un rayon incident, I le point d'immersion, IE le rayon réfracté, E le point d'émergence, EM le rayon émergent, R le point de rencontre des rayons LI, EM suffisamment prolongés, N le point de rencontre des normales IN, EN menées aux points d'immersion et d'émergence. La déviation de la lumière n'est autre chose que l'angle ORM formé par le rayon émergent REM avec le prolongement RO du rayon incident $LIRO$.

Posons

$$NIR = u,\ NIE = x,\ NEI = x',\ NER = u',\ ORM = v,$$

l'angle réfringent $BAC = a$; nommons n l'indice de réfraction pour l'espèce de rayons simples que l'on considère; on a :

$$\sin u = n \sin x \ldots\ldots\ldots (1),$$
$$\sin u' = n \sin x' \ldots\ldots\ldots (2).$$

---

(1) Il sera très-facile au lecteur de tracer lui-même la figure à laquelle je le renvoie, pourvu qu'il marque avec soin chaque lettre à la place qui lui convient. Cette figure se trouve d'ailleurs dans tous les traités de physique.

On trouvera aisément par la considération des triangles de la figure,

$$x+x'=a, \quad v=(u-x)+(u'-x')=u+u'-a;$$

d'où

$$u+u'=v+a.$$

On pourra remplacer (1) et (2) par les équations

$$\sin u+\sin u'=n(\sin x+\sin x'),$$
$$\sin u-\sin u'=n(\sin x-\sin x');$$

ou par celles-ci :

$$2\sin\frac{u+u'}{2}\cos\frac{u-u'}{2}=2n\sin\frac{x+x'}{2}\cos\frac{x-x'}{2},$$

$$2\sin\frac{u-u'}{2}\cos\frac{u+u'}{2}=2n\cos\frac{x+x'}{2}\sin\frac{x-x'}{2};$$

ou enfin par

$$\sin\frac{v+a}{2}\cos\frac{u-u'}{2}=n\sin\frac{a}{2}\cos\frac{x-x'}{2}; \ldots\ldots(3)$$

$$\cos\frac{v+a}{2}\sin\frac{u-u'}{2}=n\cos\frac{a}{2}\sin\frac{x-x'}{2}. \ldots\ldots(4)$$

Il est évident que le minimum de v correspondra au minimum de $\frac{v+a}{2}$. Or les angles u, u' étant aigus, on a $u+u'<180^\circ$; d'où $\frac{v+a}{2}<90^\circ$; par conséquent, pour que l'angle $\frac{v+a}{2}$ se réduise à sa moindre valeur, il faut qu'il en soit de même de son sinus. Il s'agit donc de calculer le minimum de $\sin\frac{v+a}{2}$. Ecrivons :

$$\sin\frac{v+a}{2}=y, \text{ et } \sin\frac{x-x'}{2}=z.$$

Ces hypothèses donnent :

$$\cos\frac{v+a}{2}=\sqrt{1-y^2}\,;\ \cos\frac{x-x'}{2}=\sqrt{1-z^2}.$$

On déduira, des équations (3) et (4) :

$$n\sin\frac{a}{2}\sqrt{1-z^2}=y\cos\frac{u-u'}{2}=y\sqrt{1-\sin^2\frac{u-u'}{2}}$$

$$=y\sqrt{1-\frac{n^2z^2\cos^2\frac{a}{2}}{1-y^2}}\,;$$

$$n^2(1-y^2)(1-z^2)\sin^2\frac{a}{2}=y^2\left(1-y^2-n^2z^2\cos^2\frac{a}{2}\right),$$

et enfin,

$$z^2=\frac{(1-y^2)\left((y^2-n^2\sin^2\frac{a}{2}\right)}{n^2\left(y^2-\sin^2\frac{a}{2}\right)}\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

y^2, c'est-à-dire, $\sin^2\frac{v+a}{2}$ étant plus grand que $\sin^2\frac{a}{2}$, le dénominateur de l'expression de z^2 est positif ; il en est de même de $1-y^2$; donc la réalité de z exige qu'on ait $y^2>n^2\sin^2\frac{a}{2}$, ou au moins $y^2=n^2\sin^2\frac{a}{2}$, ou $y=n\sin\frac{a}{2}$. $n\sin\frac{a}{2}$ est donc la valeur minimum de y, auquel cas $z=o$; d'où $x=x'$; on en conclut $u=u'$, et $v=2u-a$.

La déviation du rayon lumineux est donc un minimum, quand les angles d'incidence et d'émergence sont égaux. Pour calculer l'angle aigu v, on aura la

relation $\sin \frac{v+a}{2} = n \sin \frac{a}{2}$; .....(6)

d'où $v = 2 \text{ arc}\left(\sin = n \sin \frac{a}{2}\right) - a$.

Remarque. L'équation (6) montre que l'angle $\frac{v+a}{2}$ ne peut être construit qu'autant qu'on a $n \sin \frac{a}{2} < 1$, ou $a < 2 \text{ arc}\left(\sin = \frac{1}{n}\right)$, ou $a < 2l$, en posant $\text{arc}\left(\sin = \frac{1}{n}\right) = l$.

L'angle l est, comme on le sait et comme on le déduit d'ailleurs de (1), la limite supérieure des angles qu'un rayon réfracté peut former dans le prisme avec la normale, à la surface d'immersion. Cet angle l est souvent appelé *angle limite*. On peut donc dire qu'*il n'y a lieu au minimum cherché qu'autant que l'angle réfringent du prisme est moindre que le double de l'angle qui a pour sinus l'unité divisée par l'indice de réfraction, ou moindre que le double de l'angle limite.*

L'équation (5) nous apprend que la relation obtenue $a < 2l$ est une condition non-seulement de déviation minimum, mais encore d'émergence; car pour que le carré z^2 soit positif, il faut qu'on ait généralement $n \sin \frac{a}{2} < y$, et *à fortiori*, $n \sin \frac{a}{2} < 1$, ou $a < 2l$.

Dans le cas particulier de $n \sin \frac{a}{2} = 1$, ou de $a = 2l$, on devrait, pour que z ne fût pas imaginaire, avoir en même temps $y = 1$, ou $\sin \frac{v+a}{2} = 1$, et par conséquent, $v = 180^\circ - a = 180^\circ - 2l$; d'où l'on tirerait successive-

ment $z=o$, $x=x'=\frac{a}{2}=l$, $u=u'=\frac{v+a}{2}=90°$; ce qui indique que le rayon incident est dirigé suivant le côté BI du triangle BAC, et que les angles du rayon réfracté avec les normales en I et en E étant égaux entre eux et à l'angle limite l, le rayon émergent est dirigé suivant le côté EC. On voit que *lorsque l'angle réfringent d'un prisme est double de l'angle limite, la lumière ne pourrait sortir de ce prisme que si elle y arrivait sous l'incidence de* 90°.

Ces conditions d'émergence sont d'ailleurs connues de tous les physiciens. J'ai voulu seulement prouver qu'on peut les déduire de notre équation (6).

Post-scriptum. L'objet de cette lettre était surtout de montrer par un exemple comment on peut faire descendre dans l'algèbre certaines propositions qui, au premier abord, paraissent exclusivement réservées à l'analyse transcendante. Je ne crois donc pas m'écarter de mon but, en ajoutant ici un calcul très-simple qui sert à dégager des notations différentielles la théorie de l'arc-en-ciel, et même celle des caustiques par réfraction, pourvu toutefois qu'on veuille présenter cette dernière théorie comme l'a fait Petit dans la Correspondance de l'École Polytechnique, t. II, p. 354 et suivantes.

Il s'agit de *trouver la limite du rapport de l'accroissement de l'angle de réfraction à l'accroissement de l'angle d'incidence.*

Soit i un angle d'incidence, et r l'angle de réfraction qui en dépend d'après la loi de Descartes. Soit k l'ac-

croissement de l'angle r correspondant à un accroissement donné h de l'angle i, on a :

$$\sin i = n \sin r, \quad \sin (i+h) = n \sin (r+k);$$

la trigonométrie donne :

$$\sin (i+h) - \sin i = 2 \sin \frac{h}{2} \cos \left(i + \frac{h}{2}\right),$$

d'où

$$\frac{\sin (i+h) - \sin i}{h} = \frac{\sin \frac{h}{2}}{\left(\frac{h}{2}\right)} \cos \left(i + \frac{h}{2}\right).$$

La limite du premier facteur du second membre étant 1 pour des valeurs toujours décroissantes de h, et celle du second facteur étant $\cos i$, il s'ensuit que $1 \times \cos i$ ou $\cos i$ est la limite du produit. Ainsi, à mesure que h diminue, on approche de plus en plus de l'égalité

$$\frac{\sin (i+h) - \sin i}{h} = \cos i,$$

ou de celle-ci :

$$\sin (i+h) = \sin i + h \cos i.$$

De même, à mesure que k diminue, on approche de l'égalité

$$\sin (r+k) = \sin r + k \cos r.$$

Donc, par le décroissement simultané de h et de k, on approche aussi de l'égalité

$$\sin i + h \cos i = n (\sin r + k \cos r),$$

ou de cette autre :

$$h \cos i = n k \cos r,$$

ou de :

$$\frac{k}{h} = \frac{\cos i}{n \cos r}.$$

Donc enfin $\frac{\cos i}{n \cos r}$ sera la limite de $\frac{k}{h}$, c'est-à-dire, du rapport des accroissemens des angles r et i, C, Q, F, T.

Sur *la composition de l'Acide camphorique et du Camphre.*

Par Mr J. Liebig.

Les propriétés qui distinguent l'acide camphorique en général, ne présentant aucune particularité frappante, n'ont fixé que peu l'intérêt des savans. Ce corps doit être placé néanmoins parmi les produits les plus remarquables, et sa composition le rend encore digne d'attention sous un point de vue particulier.

Les recherches les plus importantes sur l'acide camphorique ont été publiées par R. Brandes dans le journal de Schweigger, 38, 267.

Il a décrit sa préparation ainsi que les sels qu'il forme avec beaucoup d'exactitude et de netteté.

Avant Brandes, Bouillon-Lagrange s'était occupé de la préparation des camphorates (Ann. de Chim., t. XXIII et XXVII). Lorsqu'on compare les résultats de ces chimistes, on y trouve de grandes différences ; c'est ainsi, par exemple, que les camphorates de potasse, de soude, de baryte, sont, d'après Bouillon-Lagrange, des sels peu solubles qui demandent 200 à 300 parties d'eau pour se dissoudre ; tandis que, d'après Brandes, les mêmes sels sont très-solubles et déliquescens.

Ces contradictions n'ont pas échappé à Brandes ; néan-

moins on ne doit pas, comme il le croit, les attribuer à une erreur d'observation de la part de Bouillon, mais à des différences essentielles dans la nature des acides camphoriques sur lesquels ces deux chimistes ont travaillé.

Du camphre traité par de l'acide nitrique concentré se fond, comme on sait, en un liquide jaunâtre. Par une digestion prolongée, celui-ci finit par disparaître entièrement, et la liqueur acide laisse déposer par le refroidissement une grande quantité de cristaux blancs opaques qui lorsqu'on les fait bouillir dans l'eau communiquent à sa vapeur une odeur de camphre. Ces cristaux sont l'acide camphorique de Bouillon, qui donne avec toutes les bases des sels insolubles ou peu solubles.

Ces cristaux sont une combinaison chimique de camphre et d'acide camphorique, que l'on peut préparer directement, en dissolvant du camphre dans de l'acide camphorique fondu à une très-douce chaleur.

Si l'on traite cette substance une seconde fois par de l'acide nitrique concentré, on obtient des cristaux plus transparens d'acide camphorique qui donnent exactement les sels que Brandes a décrits.

J'avais considéré cet acide comme pur, quoique chauffé avec de l'eau il répandît encore l'odeur du camphre, que je croyais lui appartenir.

J'ai soumis cet acide à l'analyse, et, pour en déterminer le poids atomique, j'ai choisi le camphorate de plomb; j'ai préparé ce sel en versant une dissolution bouillante d'acide camphorique dans une dissolution d'acétate de plomb et lavant à l'eau bouillante le précipité blanc qui s'était formé.

L'acide ne contenait point d'eau de cristallisation.

0,785 de camphorate de plomb ont fourni 0,527 de sulf. de plomb;
1,129 0,772

D'après ces analyses l'équivalent de l'acide est 140,34.

Pour déterminer le carbone, on brûla par le procédé ordinaire, avec de l'oxide de cuivre, du camphorate de plomb et de l'acide cristallisé, séché sous le récipient de la machine pneumatique.

0,261 gr. de sel de plomb donnèr. à	27″, 8‴ et	24° c.	166 c. c. de gaz.
0,202	27 ,10	— 23°	120
0,100	27 ,11	— 22°	122
0,100	27 ,11	— 21°	124
0,849 de camphorate de plomb donnèrent			0,260 d'eau.

D'après une moyenne de ces quatre analyses, 100 parties de cet acide contiennent :

61,4098 carbone,
6,8070 hydrogène,
31,7832 oxigène.

Si l'on essaie de calculer ces nombres d'après le poids atomique trouvé, on obtient :

	En atomes.		Calculé.
Carbone	8,61828	12 atomes.	9,1724
Hydrogène	0,95429	15 atomes.	0,9360
Oxigène	4,46143	4 atomes.	4,0000
	14,03200		14,1084

On voit que les différences pour le carbone et l'oxigène dans les résultats trouvés par le calcul et par l'expérience sont telles que l'analyse pourrait à peine être considérée comme approximative.

Par ce motif, on chauffa une nouvelle portion d'acide camphorique avec de l'acide nitrique, et on continua l'action jusqu'à ce que, bouilli avec de l'eau, il ne communiquât plus l'odeur du camphre à sa vapeur.

Le camphorate de plomb préparé avec cet acide fut décomposé par l'acide sulfurique, et de 1,105 de sel de plomb on obtint 0,760 de sulfate de plomb, ce qui donne 135,67 pour le poids atomique de l'acide.

0,220^{g} de camphorate de plomb fournirent de plus à 14° c. et 331$'''$ b. 121 c. c. de gaz, et 0,290 du même sel donnèrent 0,090 d'eau.

Si l'on rapporte la composition de l'acide camphorique, telle que cette analyse la donne, au poids atomique trouvé, on obtient les nombres suivans :

		Calculé.	Trouvé.
10 at. de carbone.....	76,4370 en 100 p.	56,29	56,167
15 at. d'hydrogène....	9 3597.....	6,89	6,981
5 at. d'oxigène.....	50,0000.....	36,82	36,852
	135,7967		

Le rapport des élémens de cet acide donne lieu à des considérations sur lesquelles j'ai déjà fourni quelques indications plus haut.

Plusieurs chimistes, au nombre desquels je me comptais moi-même, basent leurs calculs sur l'hypothèse que deux volumes d'hydrogène sont équivalens à un atome de ce gaz, tandis que d'autres prennent un volume pour un atome.

Comme il n'existe pas de preuve en faveur de l'une ou de l'autre de ces hypothèses, ce n'était guère qu'une plus grande probabilité qui aurait pu autoriser un choix.

La composition de l'acide camphorique ne laisse plus aucun doute à cet égard.

Cet acide contient 15 atomes d'hydrogène, si l'on prend un volume pour l'atome, et 7 $\frac{1}{2}$ si on le fait égal à deux volumes.

L'on peut dire ici avec certitude que 7 $\frac{1}{2}$ atomes d'hydrogène ne peuvent provenir que d'une faute dans l'analyse, ce qui n'a pas eu lieu; car pour prévenir cette objection, j'ai mis à cette analyse bien plus de soins qu'elle n'en eût mérité sans cela. D'un autre côté, on voit que 15 atomes d'hydrogène doivent être la proportion la plus exacte par rapport aux autres élémens.

Lorsqu'on traite le camphre par l'acide nitrique, on ne remarque aucune effervescence, comme cela a lieu pour d'autres décompositions de ce genre; il ne se dégage point d'acide carbonique, et ce fait conduit à l'idée que le camphre pourrait ne différer de l'acide camphorique que par la proportion d'oxigène qu'il contient.

L'analyse du camphre que Saussure a publiée et d'après laquelle ce corps pourrait être considéré comme un composé de $C^7 H^{12} O$ n'appuie point cette opinion, car cette composition ne cadre nullement avec celle de l'acide camphorique; c'est ce qui m'a porté à répéter l'analyse du camphre.

Je fais observer ici que je ne possède pas la conviction intime de son exactitude, n'ayant aucun moyen de vérification, ce que je ne veux point dissimuler, car la combustion d'un corps aussi riche en carbone et aussi volatil que le camphre présente des difficultés qu'un autre vaincra peut-être plus heureusement que moi.

J'ai fait en effet une nombreuse série d'analyses, et j'ai

observé que dans presque toutes il se formait pendant la combustion un peu de vapeur blanche qui restait mêlée au gaz, même en employant des tubes de dix-huit pouces de long.

J'ai adopté les deux analyses suivantes comme étant les plus exactes, parce que les vapeurs blanches qui s'y sont produites étaient à peine sensibles.

0,100 gr. de camphre donnèrent à	23° et	27″,9‴	b.	162 c. c. de gaz.
0,100	21	— 27 ,9	b.	164

0,255 gr. de camphre ont fourni	0,230 d'eau.
0,225	0,191

Si l'on prend la moyenne des deux analyses, le camphre contient, sur 100 parties,

Carbone	81,763,
Hydrogène	9,702,
Oxigène	8,535.

D'après cette analyse, on peut considérer le camphre comme composé de :

1 at. oxigène,
18 — hydrogène,
12 — carbone,

ou de $6(2C+3H)+O$.

Or, si l'on exprime la composition de l'acide camphorique par la formule $5(2C+3H)+5O$, il résulte du camphre, si chacun des atomes de ce dernier prend 5 atomes d'oxigène ; et dans ce cas, 5 atomes de camphre produisent 6 atomes d'acide camphorique.

Le camphre agit d'après cela comme un corps simple, et cette action remarquable n'a lieu pour aucun autre corps organique, si l'on en excepte la transformation

de l'indigo incolore en indigo coloré. Une certaine disposition des particules paraît être ici la cause de ce que l'affinité des élémens simples pour l'oxigène est subordonnée à l'affinité de la combinaison.

Il est difficile de se représenter comment 6 atomes d'acide camphorique peuvent résulter de 5 atomes de camphre. Une des causes en est sans doute que le vrai poids atomique de l'acide camphorique nous est inconnu, et que nos idées se laissent guider par l'habitude.

Nous savons, par exemple, que 2 atomes de chlore équivalent à 1 atome d'oxigène; on peut se représenter tout aussi bien que dans des sels qui sont formés par certains acides organiques, il faille plusieurs atomes d'une combinaison acide composée pour saturer la quantité de base que nous appelons un poids atomique.

C'est ainsi qu'on peut admettre que dans les camphorates, 5 atomes d'une combinaison composée de $O\,C^2\,H^3$, sont équivalens à un atome d'acide sulfurique; on peut se représenter de même que dans les benzoates 3 atomes d'un composé de $C^5\,H^4\,O$, et que dans les gallates 3 atomes d'une combinaison exprimée par $C^2\,H^2\,O$ soient nécessaires pour saturer un atome de base.

Les gallates et les benzoates basiques ne seraient, d'après cela, que des combinaisons d'un atome de base avec un atome de cette combinaison simple.

Cette opinion n'est pas appuyée par la composition de l'acétate basique et du succinate basique de plomb, etc. Si, au contraire, cela était le cas, cette hypothèse serait plus qu'une idée émise pour s'expliquer une anomalie apparente.

Prix *décernés par l'Académie royale des Sciences, dans sa séance publique, pour l'année* 1831.

1. *Grand prix des Sciences naturelles.*

L'Académie avait proposé pour sujet du grand prix de physique de cette année,

De faire connaître, par des recherches anatomiques et des figures exactes, l'ordre dans lequel s'opère le développement des vaisseaux, ainsi que les principaux changemens qu'éprouvent en général les organes destinés à la circulation du sang chez les animaux vertébrés, avant et après leur naissance, et dans les diverses époques de leur vie.

Elle n'a reçu qu'un Mémoire, portant pour épigraphe :

In minimis maxima patientia.

Quoique ce Mémoire n'ait point résolu la question proposée, surtout en ce qui concerne l'état antérieur à la naissance, et les différens degrés de la transformation, comme il contient des recherches nombreuses et une représentation faite d'après nature des organes de la circulation dans un assez grand nombre d'animaux de diverses classes, l'Académie a cru devoir lui accorder, à titre d'encouragement, la somme entière destinée au prix.

M. le président ouvre le billet attaché à cet ouvrage, il porte le nom de M. Martin de Saint-Ange, docteur-médecin de la Faculté de Paris.

2. *Prix fondé par M. Alhumbert.*

L'Académie avait proposé la question suivante :

Exposer d'une manière complète et avec des figures les changemens qu'éprouvent le squelette et les muscles des grenouilles et des salamandres dans les différentes époques de leur vie.

Elle a reçu trois Mémoires portant pour épigraphes :

N° 1. Γένεσθαι καὶ ἀπόλεσθαι τοῦτο.

N° 2. *Corpora vertuntur; nec quod fuimusve sumusve cras erimus.*

N° 3. *Omnia e circulatione.*

L'Académie a décerné le prix au Mémoire n° 2, dont l'auteur a examiné un plus grand nombre d'espèces, les a considérées sous des rapports plus divers, et présenté plus de faits nouveaux ; néanmoins elle a cru devoir accorder une mention très-honorable au Mémoire n° 3, dans lequel l'ostéologie de la grenouille et de la salamandre est décrite et représentée avec une grande exactitude et discutée avec beaucoup de soin.

M. le président ouvre le billet attaché au n° 2, il porte le nom de M. Dugès, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.

Sur la demande de l'auteur, M. le président ouvre le billet cacheté attaché au n° 3, qui a obtenu une mention honorable. Le nom qui s'y trouve porté est celui de M. Martin de Saint-Ange.

3. *Prix de physiologie expérimentale, fondé par M. le baron de Montyon.*

L'Académie a arrêté que la médaille de l'Institut en or sera décernée aux savans dont les noms suivent, comme témoignage de l'estime que lui inspirent leurs travaux :

1°. M. Baer, psur son ouvrage sur le développement des animaux, spécialement celui des oiseaux;

2°. M. Burdach, pour son grand travail sur le cerveau, et son travail de physiologie sur la génération ;

3°. M. Rathke, pour son ouvrage sur le développement de l'écrevisse ;

4°. M. Poiseuille, pour la continuation de ses recherches sur le phénomène de la circulation ;

5°. M. Panizza, pour ses recherches sur le système veineux et lymphatique des organes de la génération ;

5°. M. Rusconi, pour l'ensemble de ses travaux sur l'organisation des reptiles amphibiens à l'état d'adulte et de têtard ;

7°. M. Jacobson, pour la continuation de ses recherches sur le système veineux rénal, et sur les capsules sur-rénales.

4. *Prix fondé par M. de Montyon, en faveur de celui qui aura découvert les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.*

L'Académie a reçu cinq pièces : elle a arrêté de réserver les Mémoires n°s 1 et 5 pour le concours de 1832, et d'accorder à M. Parent Duchatelet une somme de *quinze cents francs* à titre d'encouragement pour les nombreux

travaux qu'il a publiés dans le but d'améliorer le sort des ouvriers.

5. *Prix fondé par M. de Montyon, en faveur de ceux qui auront perfectionné l'art de guérir.*

L'Académie a reçu trente ouvrages imprimés ou manuscrits destinés à concourir à ce prix.

1°. Elle a arrêté qu'une somme de *six mille francs* serait accordée à M. Courtois, pour la découverte de l'iode ;

2°. *Quatre mille francs* à M. Coindet, pour l'avoir appliqué contre le goître, et indiqué l'emploi que l'on pourrait en faire contre les scrophules ;

3°. *Six mille francs* à M. Lugol, pour avoir constaté la méthode à suivre pour cet emploi et en avoir obtenu d'heureux résultats ;

4°. *Deux mille francs* à M. Serturner, pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine, et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales ;

5°. *Six mille francs* à M. Amussat, pour ses recherches relatives à l'emploi de la torsion des artères, tant à titre de dédommagement pour les dépenses qu'il a dû faire, qu'à titre d'encouragement pour conduire à leur terme des travaux qui promettent de grands et utiles résultats ;

6°. *Six mille francs* à M. Leroy (d'Étiolles), pour l'application qu'il a faite à la lithotritie de la pince à trois branches, instrument tellement essentiel qu'il a passé dans la plupart des appareils destinés à cette opération ;

7°. *Deux mille francs* à M. Hatin, pour ses instrumens propres à faciliter la ligature des polypes des arrière-narines.

6. *Prix de statistique, fondé par M. de Montyon.*

L'Académie a reçu cinq Mémoires.

Le prix, consistant en une médaille d'or de la valeur de *cinq cent trente francs*, a été décerné à M. Robiquet aîné, ancien ingénieur en chef des ponts et chaussées, auteur de l'ouvrage intitulé : *Statistique de la Corse.*

PROGRAMME *des Prix proposés par l'Académie royale des Sciences pour les années* 1832 *et* 1833.

Grand prix de physique pour 1833.

L'Académie propose pour sujet du grand prix de physique à distribuer à sa séance publique de 1833, les questions suivantes :

Les organes creux que M. Schultz a désignés sous le nom de vaisseaux du latex, existent-ils dans le grand nombre des végétaux, et quelle place y occupent-ils? Sont-ils séparés les uns des autres ou réunis en un réseau par de fréquentes anastomoses? Quelles sont l'origine, la nature et la destination des sucs qu'ils contiennent? Ces sucs ont-ils un mouvement de translation, et à quelle cause, soit interne, soit externe, faut-il attribuer ce mouvement? Enfin, jusqu'à

quel point est-on en droit d'adopter ou de rejeter l'opinion de quelques physiologistes modernes qui admettent dans les végétaux une circulation de sucs comparable à celle du sang dans les animaux?

Les concurrens devront joindre à leurs Mémoires des dessins anatomiques faits d'après nature.

Ils les feront parvenir au secrétariat de l'Institut avant le premier janvier 1833.

Ce terme est de rigueur.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*.

Prix d'astronomie fondé par M. de Lalande.

La médaille fondée par M. de Lalande, pour être donnée annuellement à la personne qui, en France ou ailleurs (les membres de l'Institut exceptés), aura fait l'observation la plus intéressante, ou le Mémoire le plus utile aux progrès de l'astronomie, sera décernée dans la séance publique du premier lundi de juin 1832.

Le prix sera double et consistera en une médaille d'or de la valeur de *douze cent soixante dix francs*.

Prix de physiologie expérimentale, fondé par M. de Montyon.

Feu M. le baron de Montyon a offert une somme à l'Académie des sciences, avec l'intention que le revenu fût affecté à un prix de physiologie expérimentale à décerner chaque année, et le Roi ayant autorisé cette fondation par une ordonnance en date du 22 juillet 1818,

L'Académie annonce qu'elle adjugera une médaille

d'or de la valeur de *huit cent quatre-vingt-quinze francs* à l'ouvrage imprimé ou manuscrit qui lui paraîtra avoir le plus contribué aux progrès de la physiologie expérimentale.

Le prix sera décerné dans la séance publique du premier lundi de juin 1832.

Prix de mécanique, fondé par M. de Montyon.

M. de Montyon a offert une rente sur l'État, pour la fondation d'un prix annuel, autorisé par une ordonnance royale du 29 septembre 1819, en faveur de celui qui, au jugement de l'Académie royale des sciences, s'en sera rendu le plus digne, en inventant ou en perfectionnant des instrumens utiles aux progrès de l'agriculture, des arts mécaniques et des sciences.

Ce prix sera une médaille d'or de la valeur de *mille francs*. Les ouvrages ou Mémoires adressés par les auteurs, ou, s'il y a lieu, les modèles des machines ou des appareils, devront être envoyés franc de port au secrétariat de l'Institut, avant le 1er janvier 1832 (1).

Réduction *du Titane métallique.*

Par Mr J. Liebig.

Henri Rose a observé que le chlorure de titane et d'ammoniaque découvert par lui, se sublimait par la chaleur, et qu'à une plus haute température une partie

(1) Pour les prix Montyon, voir les programmes publiés l'an dernier.

de ce sel se réduisait en titane métallique qui recouvre en lame extrêmement mince la place du sel. C'est sur cette observation que se base la méthode suivante, par laquelle on peut se procurer à peu de frais une quantité quelconque de ce métal.

On introduit dans un tube de verre de 2 à 3 pieds de long, et d'un demi-pouce de large, du chlorure de titane et d'ammoniaque récemment préparé. Cette substance, sans être tassée, ne doit remplir qu'à peu près la moitié du tube. Celui-ci est placé horizontalement sur un fourneau, et communique à un appareil d'où se dégage du gaz ammoniaque que l'on fait passer, pour bien le dessécher, à travers un tube de potasse caustique.

On entoure alors de charbons ardens la partie vide du tube pendant qu'il est traversé par un faible courant d'ammoniaque. Peu à peu on chauffe également la partie qui contient le sel, et l'on augmente insensiblement la chaleur, jusqu'à ce que le tube commence à se ramollir.

Le chlorure de titane et d'ammoniaque est entièrement réduit, et, après le refroidissement du tube, on peut en retirer le métal sous forme d'une poudre d'un bleu violâtre foncé, ou bien en paillettes cohérentes, ayant l'éclat du cuivre. Il faut se garder de l'exposer à l'air avant le refroidissement, parce qu'il s'y enflamme très-facilement, et se convertit en acide titanique. En se servant, pour la réduction du titane, du chlorure de titane et d'ammoniaque *sublimé*, on obtient ce métal sous forme de groupes cristallins et très-brillans.

La partie la moins échauffée du tube se bouche souvent par l'hydrochlorate d'ammoniaque qui s'y amasse; c'est pourquoi il est bon d'y introduire un tube plus étroit jusqu'à la distance de 6 à 8 pouces, et d'essuyer de temps en temps le sel ammoniac qui s'y attache.

Probablement que l'on pourra réduire de la même manière le tungstène, le molybdène, etc.

J'ai fait de vains essais pour réduire d'après ce procédé le i cium et l'aluminium.

Sur *l'extraction du Chrôme métallique.*

Par Mr J. Liebig.

Quand on fait passer un courant de gaz ammoniaque sec sur la combinaison du chloride de chrôme et d'ammoniaque, chauffée au rouge dans un tube de verre, ce corps est complètement décomposé, et l'on obtient du chrôme métallique pulvérulent et noir, auquel on peut donner par le brunissoir l'éclat métallique, qui s'enflamme à la chaleur rouge, et se convertit en une poudre brune.

Quand on fait passer du gaz ammoniaque dans du chloride de chrôme, la combinaison a lieu quelquefois avec dégagement de lumière, le vase se remplit d'une flamme d'un rouge pourpre, qui apparaît jusqu'à l'entière saturation du chloride de chrôme.

On obtient du chrôme métallique d'une manière plus simple encore, en réduisant du chlorure de chrôme par l'ammoniaque dans les mêmes circonstances; mais alors le métal, au lieu d'être noir, est d'un brun chocolat.

La préparation du chlorure de chrôme est si connue, qu'il paraîtrait superflu d'en dire davantage, si elle ne présentait pas tant d'intérêt par elle-même.

Quand on évapore la dissolution neutre d'oxide de chrôme dans l'acide hydrochlorique, on obtient, comme on sait, une masse verte qui n'éprouve aucun changement, et ne laisse pas dégager d'eau à une température plus élevée de quelques degrés que celle de l'eau bouil-

lante. Ce n'est qu'à une température de 200 à 300° qu'elle commence à se boursouffler, et qu'elle se convertit, en perdant son eau, en une masse brillante, spongieuse, cristalline, de couleur fleur de pêcher. Cette masse n'est pas un sublimé, comme on le croit ordinairement, car cette combinaison n'est pas du tout volatile. La conversion d'un hydrochlorate en chlorure ne peut être démontrée d'une manière aussi convaincante sur aucun autre composé.

En calcinant le chlorure avec le contact de l'air, on obtient un oxide de chrôme d'une si belle couleur, que l'on pourra peut-être employer avec avantage ce mode de préparation dans les fabriques de porcelaine. Si l'on emploie la méthode de Frik, il suffit d'évaporer l'hydrochlorate sans le précipiter, et de calciner le sel desséché.

En faisant passer sur du chlorure de chrôme chauffé du gaz acide hydrosulfurique, on obtient du sulfure de chrôme cristallin, d'un noir brillant.

Le chrôme métallique, préparé d'après la méthode ci-dessus, se brûle à l'air pendant la calcination, mais il ne prend pas la couleur verte, ce qui devrait arriver quand même le métal serait encore mêlé de chlorure de chrôme. Je n'ai pas examiné si l'oxide ainsi obtenu diffère dans sa composition de l'oxide vert ordinaire (1).

---

(1) D'après Wöhler, si l'on fond ensemble, en proportions convenables, du chlorure de chrôme avec du sel ammoniac et du carbonate de soude, on n'obtient point de chrôme métallique, mais de l'oxide de chrôme en petites paillettes cristallines, et en outre des cristaux transparens et d'un beau vert, composés de chlorure de sodium, et probablement de chlorure de chrôme.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	à midi.	à midi
1	745,62	+14,5	76	745,36	+16,9	64	744,28	+17,5	60	743,40	+13,4	76	+17,5	+ 6,5	Petites éclairc.	S. E.
2	745,00	+18,3	64	745,35	+21,0	58	745,70	+18,8	58	747,80	+13,8	80	+21,5	+10,8	Très-nuageux.	S.
3	750,03	+18,1	68	750,42	+20,2	60	748,27	+19,0	60	750,14	+14,0	80	+20,2	+10,0	Nuageux.	S.
4	748,93	+16,0	74	747,35	+19,8	60	745,70	+18,0	58	749,50	+ 8,5	85	+19,8	+ 8,5	A demi couvert.	S. O. fort.
5	749,17	+10,2	76	748,96	+13,7	56	748,90	+ 9,5	60	750,25	+ 6,7	82	+13,7	+ 6,7	Très-nuageux.	S.
6	753,54	+12,5	62	753,45	+14,5	53	753,42	+12,5	60	754,10	+ 8,8	84	+14,5	+ 5,8	Quelques éclaircies.	O. S. O. fort.
7	756,65	+ 5,2	89	756,74	+ 5,2	85	757,08	+ 6,2	86	758,06	+ 6,7	86	+ 6,7	+ 4,2	Pluie.	E. N. E.
8	759,16	+10,5	80	759,85	+13,0	60	759,55	+14,8	55	760,97	+10,8	62	+14,8	+ 5,8	Nuages.	E.
9	761,20	+12,0	64	760,56	+15,0	52	758,92	+16,2	50	758,50	+10,7	60	+16,2	+ 5,7	Serein.	E. N. E.
10	757,13	+10,8	63	756,53	+13,5	62	755,32	+16,5	52	755,65	+11,3	60	+16,5	+ 8,5	Pluie.	E.
11	756,80	+12,0	56	757,04	+15,2	52	757,30	+17,6	45	758,40	+13,7	50	+17,0	+ 6,6	Serein.	E. N. E.
12	758,34	+17,3	58	757,54	+18,3	48	756,30	+18,0	42	756,47	+11,5	53	+18,3	+ 6,5	Beau.	E
13	754,32	+18,5	56	753,75	+21,5	41	753,24	+20,5	40	753,52	+17,6	55	+21,8	+ 8,2	Très-nuageux.	S. S. O.
14	755,80	+11,2	70	755,44	+12,5	60	754,60	+14,0	56	755,30	+ 8,5	58	+14,0	+ 7,2	Quelq. pet. nuages.	N. E. fort.
15	755,48	+10,7	53	755,32	+12,7	47	754,84	+14,1	43	756,04	+12,0		+14,5	+ 4,2	Légers nuages.	N. E.
16	758,80	+14,2	50	759,30	+16,0	48	759,20	+17,3	44	760,20	+14,5	50	+17,3	+ 6,5	Beau.	N.
17	760,48	+19,0	51	759,34	+20,0	40	758,30	+20,7	40	757,42	+17,2	44	+20,7	+ 8,7	Beau.	E. S. E.
18	754,92	+18,3	50	754,05	+20,0	48	752,67	+21,8	43	751,20	+17,3	45	+21,8	+11,0	Serein.	E.
19	747,15	+16,2	60	747,85	+18,7	60	747,48	+18,5	70	749,73	+13,2	82	+18,7	+13,2	Pluie.	S. S. O.
20	752,04	+14,3	78	751,86	+20,0	60	751,42	+18,0	61	751,94	+14,0	75	+20,0	+12,5	Pluie.	N.
21	752,47	+16,7	74	752,25	+20,0	61	752,38	+16,2	63	753,68	+15,5	83	+20,0	+10,7	Nuageux.	N. E.
22	754,02	+18,1	70	754,05	+19,5	65	753,93	+20,5	60	754,95	+14,0	80	+20,5	+12,0	Couvert.	N. O.
23	752,75	+17,7	78	751,68	+21,0	63	750,93	+22,5	60	751,02	+18,5	76	+23,2	+13,7	Très-nuageux.	N.
24	750,27	+19,1	72	750,20	+21,8	68	749,40	+22,0	65	749,45	+18,4	82	+23,3	+14,5	Couvert.	S.
25	750,92	+17,0	80	751,05	+19,0	75	751,05	+19,5	72	751,60	+17,0	82	+19,5	+15,0	Couvert.	S. O.
26	751,16	+20,5	72	749,93	+21,4	68	749,36	+23,8	58	749,50	+16,5	80	+23,8	+14,5	Eclaircies.	E.
27	748,77	+17,5	76	748,80	+20,2	68	748,84	+20,2	60	750,20	+15,5	78	+21,0	+13,7	Très-petites éclairc.	S. O
28	753,66	+16,3	70	754,54	+18,3	62	755,20	+17,5	62	756,57	+14,5	76	+18,3	+13,0	Couvert.	O.
29	756,80	+16,7	80	755,83	+21,5	63	754,80	+22,0	52	754,88	+15,2	80	+22,0	+13,2	Couvert.	S. O.
30	753,85	+17,8	80	753,93	+19,0	70	753,67	+18,6	70	755,27	+15,5	84	+19,5	+13,8	Pluie.	S. O.
31	754,90	+18,2	74	753,90	+20,2	68	752,06	+20,7	61	749,78	+16,7	70	+20,7	+13,5	Couvert	E.
1	752,69	+12,8	72	752,46	+15,3	61	751,71	+14,9	60	752,84	+10,5	76	+16,1	+ 7,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	755,41	+15,2	58	755,15	+17,5	50	754,54	+18,1	48	755,02	+23,9	57	+18,5	+ 8,5	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 6,420
3	752,60	+17,7	75	752,38	+20,2	66	751,96	+20,3	62	752,45	+16,1	78	+21,1	+13,4	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 5,950
	753,57	+15,3	69	753,30	+17,7	59	752,71	+17,8	57	753,40	+13,6	71	+18,6	+ 9,8	Moyennes du mois,	+14,2.

SUITE.

Considérations générales *sur les Changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps, par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques; et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.*

Par M. Becquerel.

SECONDE PARTIE.

§ Ier. *Considérations générales sur le développement de l'électricité dans tous les corps par le frottement.*

Coulomb, qui s'est livré avec un esprit philosophique à des recherches sur le développement de l'électricité par friction, a essayé de remonter aux causes de ce singulier phénomène; mais tous ses efforts l'ont conduit seulement à conjecturer que la dilatation et la compression éprouvées par les particules des surfaces des corps avaient une influence déterminante sur la nature de l'électricité développée sur chacune d'elles. L'état de la science ne lui permit pas alors de tirer d'autre conséquence de ses expériences. M. Dessaignes, après lui, a ajouté un grand nombre de faits à cette branche de nos connaissances; mais comme il n'a suivi aucune marche analytique dans ses recherches, il est difficile souvent d'en saisir les rapports. Depuis dix ans, les découvertes

sur cette partie de la physique se sont tellement multipliées que l'on peut, en coordonnant les faits et y ajoutant quelques observations nouvelles, hasarder des considérations théoriques sur les causes qui produisent le dégagement de l'électricité par frottement. Je vais présenter le résultat de mes observations à cet égard avec toute la réserve cependant que l'on doit avoir dans une question aussi importante et qui est encore enveloppée de tant d'obscurité.

Dans le frottement et la pression, l'élasticité des particules paraît avoir une certaine influence sur le dégagement de l'électricité; mais quelle est cette influence? On croit généralement que le frottement est dû à l'entrelacement réciproque des aspérités qui recouvrent les surfaces de contact; mais est-ce bien là la cause unique du phénomène? L'action des molécules les unes sur les autres ne contribue-t-elle pas aussi à sa production? On cite en faveur de la première opinion que le frottement est d'autant plus grand que les corps sont plus rudes et plus couverts d'aspérités; et en faveur de la seconde, que si l'on prend deux plaques de marbre ou deux plaques de verre parfaitement polies, et qu'on les fasse glisser l'une sur l'autre, pour qu'elles se touchent le plus exactement possible, elles finissent par adhérer fortement l'une à l'autre, indépendamment de la pression de l'air, puisque cet effet a encore lieu dans le vide. On a remarqué, en outre, que les mêmes corps, après être restés pendant quelque temps en contact, opposaient plus de résistance à leur séparation que dans le premier moment; tout porte donc à croire que l'attraction moléculaire est aussi une des causes du frottement. Cette réaction, en dé-

terminant un dérangement dans l'état d'équilibre des molécules, doit troubler aussi celui des forces électriques, car il est hors de doute maintenant qu'il y a dégagement d'électricité toutes les fois que les molécules des corps éprouvent un déplacement quelconque. De plus, l'action chimique étant ordinairement une des causes principales du dégagement de l'électricité, ne doit-on pas rechercher aussi jusqu'à quel point les altérations passagères qu'éprouvent les surfaces des corps pendant le frottement influent sur la production des phénomènes? Enfin ces phénomènes, qui ont tant de rapports avec ceux de la chaleur, ne seraient-ils pas dûs comme eux à des mouvemens vibratoires d'un ordre particulier de la substance éthérée qui est censée répandue dans tout l'espace? Voilà plusieurs questions fondamentales à examiner qui se rattachent naturellement à l'arrangement des molécules dans ces corps. J'envisage, comme on voit, le dégagement de l'électricité par friction, de la manière la plus générale et sans esprit de système, puisque je mets en avant toutes les causes probables qui peuvent y concourir.

Nos connaissances sur les phénomènes électriques de frottement sont peu étendues et se bornent aux faits suivans : lorsque l'on frotte deux corps l'un contre l'autre, ils prennent chacun un excès d'électricité contraire; celui qui a un aspect vitreux manifeste assez généralement l'électricité positive, et celui dont la surface est recouverte d'aspérités, l'électricité contraire. Le corps dont on élève la température acquiert la tendance négative; les plus légères circonstances décident souvent du partage de l'électricité dans les corps mauvais conducteurs; l'état de leur surface paraît donc avoir autant

d'influence sur la production du phénomène que la nature de la substance. Ces données, comme on voit, nous laissent dans l'ignorance la plus absolue sur la cause du dégagement de l'électricité. Sans prétendre la faire connaître, je crois pouvoir démontrer qu'elle est liée jusqu'à un certain point à celle qui produit la chaleur.

§ II. *Du développement de l'électricité dans les métaux par le frottement et la chaleur.*

Pour procéder avec méthode et aller du simple au composé, je commencerai par les métaux dont les effets électriques de friction ne sont pas aussi variables que dans les autres corps, quand il existe de légères différences dans l'état de leurs surfaces. J'ai fait connaître, il y a quelques années, le fait suivant : lorsque l'on fixe à chaque bout du fil d'un galvanomètre une plaque de métal différent et qu'on pose les deux plaques l'une sur l'autre, en les maintenant à la température de l'air ambiant, il n'y a aucun dérangement dans l'équilibre des forces électriques ; mais pour peu qu'on les fasse glisser l'une sur l'autre avec un léger frottement, chacune d'elles prend un excès d'électricité contraire qui donne naissance aussitôt à un courant. En soumettant ainsi à l'expérience un certain nombre de plaques métalliques, on forme le tableau suivant dans lequel chaque métal est négatif par rapport à ceux qui le suivent et positif par rapport à ceux qui le précèdent : bismuth, nikel, cobalt, palladium, platine, plomb, étain, cuivre, or, argent, zinc, fer, cadmium, arsenic, anti-

moine. Cet ordre est précisément le même que celui obtenu dans des circuits formés de deux des métaux précédens, quand on élève la température de l'une des jonctions, tandis que celle de l'autre reste constante. Rien n'annonce que des actions chimiques ordinaires l'aient déterminé, car l'or et le platine, ainsi que les métaux qui éprouvent peu d'altération à l'air, devraient se trouver à la suite les uns des autres. L'espèce d'électricité acquise par chaque lame est indépendante du plus ou moins de frottement que chacune d'elles éprouve; en effet, au lieu de plaques, opérons avec des cylindres d'un décimètre de longueur et de 3 à 4 millimètres de diamètre. Prenons d'abord un cylindre de fer et un autre de cuivre, et passons rapidement le bout de l'un sur la surface de l'autre, dans toute sa longueur, pour que les mêmes points du premier soient soumis continuellement au frottement et s'échauffent par conséquent davantage que les points de la surface de l'autre. Puis répétons l'expérience d'une manière inverse; dans l'un et l'autre cas, le courant ira dans le même sens. Ce résultat nous prouve évidemment que le plus ou moins de frottement qu'éprouve chacune des surfaces n'a aucune influence sur l'espèce d'électricité acquise par chacune d'elles; admettons donc comme conséquence rigoureuse que le plus ou moins de chaleur développée sur chacune des surfaces ne détermine pas non plus le sens du courant; ce fait avait déjà été démontré dans le chapitre qui traite des phénomènes thermo-électriques.

J'ai dit que les effets électriques de frottement sont semblables à ceux que l'on obtient quand on élève seulement la température de l'une des jonctions des deux

lames de métal. Plusieurs questions se présentent ici : le dégagement de la chaleur qui a lieu dans le frottement n'est-il pas la cause productrice du courant? Le frottement, en augmentant la force attractive des corps, n'exalte-t-il pas les effets électriques qui résultent de l'action de cette force, ou bien ne détermine-t-il pas un ébranlement particulier dans les molécules de chaque corps dont la différence produit les effets observés? Les expériences suivantes serviront, je crois, à fixer nos idées à cet égard. Soient deux lames de bismuth et d'antimoine soudées à deux fils de cuivre *c*, *c'* en communication avec un multiplicateur; si, par l'effet du frottement d'une portion de l'une des lames sur une portion de l'autre, il y a dégagement d'électricité, les deux électricités se combineront aussitôt que le frottement qui les a produites aura cessé, une portion sur la surface même de contact et l'autre en suivant le circuit. On conçoit effectivement que le dérangement continuel des parties frottées, mettant à chaque instant une certaine distance entre celles qui ont subi les premières l'effet du frottement et les dernières, il arrive nécessairement qu'une portion des deux électricités éprouve moins de difficulté à suivre le circuit *abc*, pour se recombiner, que la distance qui sépare les premières parties frottées des dernières; c'est le cas d'un courant qui se partage en deux autres suivant le degré de conductibilité de chacun des circuits. L'expérience suivante justifie cette explication : au lieu de passer les deux lames l'une sur l'autre avec frottement, on les presse ou on les frappe fortement à coups redoublés, de manière cependant à éviter tout frottement latéral; il n'y a production d'aucun courant, quoique les surfaces

soient plus fortement ébranlées et qu'il y ait plus de chaleur dégagée que lorsqu'on frottait légèrement les deux lames l'une contre l'autre ; il faut donc, puisque les mêmes points des surfaces restent constamment en contact, 1° que l'électricité dégagée sur chacune d'elles n'ait pas eu besoin pour se recombiner de suivre le circuit *abc*, la recomposition s'est opérée alors instantanément; 2° que la chaleur produite dans le frottement ne soit pas la cause des effets électriques, car celle qui se dégage dans un choc très-fort, et qui est plus considérable que celle produite dans un faible frottement ne trouble pas l'équilibre des forces électriques qui l'est ordinairement avec l'appareil dont je me suis servi pour une différence de température d'un demi-degré ; quoiqu'il y ait de la chaleur dégagée, elle ne suffit donc pas pour produire des effets thermo-électriques. Il est donc prouvé, par les faits que je viens d'exposer, que le déplacement des parties des surfaces frottées donne lieu à un dégagement de chaleur et à un dégagement d'électricité qui sont indépendans l'un de l'autre ; ces deux effets, comme j'aurai l'occasion de le montrer plus loin, sont soumis à cette condition que le corps qui s'échauffe le plus est précisément celui qui prend l'électricité négative. Mais par cela même qu'ils sont simultanés et indépendans, doit-on les considérer comme du même ordre, c'est-à-dire que si l'un provient d'un mouvement vibratoire imprimé à une substance éthérée, l'autre ne résulterait-il pas d'un mouvement analogue plus ou moins rapide? Tout porte à le croire, quand on rapproche des faits précédens les considérations que j'ai présentées dans la première partie de ce Mémoire, sur les phénomènes

électriques qui accompagnent ordinairement la propagation de la chaleur dans les métaux, laquelle s'opère par une suite de décompositions et de recompositions de fluide électrique.

D'après ce qui se passe dans le choc et la pression des disques de métal où le contact des molécules ne change pas, il ne doit pas y avoir d'électricité rendue libre quand on fait vibrer les corps élastiques, car bien que les molécules éprouvent toutes un déplacement, elles ne cessent pas d'être liées entre elles par la force d'agrégation ; dès-lors les deux électricités dégagées dans deux molécules contiguës doivent se recombiner aussitôt pour former du fluide neutre, comme dans le cas du choc.

En général, dans toutes les expériences sur le dégagement de l'électricité, on n'obtient d'électricité libre qu'autant qu'il en échappe à la recomposition.

L'expérience suivante prouvera qu'effectivement il n'y a pas d'électricité de dégagée pendant la vibration des cordes métalliques. Soit, fig. 1, un circuit formé de deux fils, fer et cuivre, soudés en c et c' ; on tend fortement la partie aca' aux points a et a', puis on la fait vibrer au moyen d'un archet appliqué en b ; on n'observe alors aucun courant dans le circuit, ainsi point de dégagement d'électricité. Cette expérience prouve en outre que les mouvemens vibratoires qu'éprouvent les molécules ne changent pas leur température, car si elle eût été modifiée au point c, on aurait eu un courant, attendu que la partie de dcd' ne participe pas au même mode de vibration.

Après avoir exposé les phénomènes électriques qui accompagnent ordinairement le frottement de deux

lames de métal, il est tout naturel d'examiner les modifications qu'ils éprouvent, quand l'un des deux métaux est réduit en limaille plus ou moins fine. C'est le seul moyen de reconnaître jusqu'à quel point l'état moléculaire et par suite la force d'agrégation influent sur ces phénomènes.

J'ai fait voir, il y a déjà quelques années, que lorsqu'on jette de la limaille d'un métal sur une lame de ce métal, celle-ci prend un excès d'électricité positive et la limaille un excès d'électricité contraire; que l'effet est d'autant plus marqué que la limaille est plus fine et le choc plus rapide, et qu'en général les métaux réduits en limaille, lorsqu'ils tombent sur les lames d'un autre métal, ont une tendance à prendre l'électricité négative; mais que cette tendance n'empêche pas que la limaille d'un métal positif ne soit positive par rapport aux métaux les plus négatifs. Toutes ces conséquences sont exactes, comme j'ai eu l'occasion de le vérifier depuis; mais il est nécessaire que je reprenne en détail les faits déjà exposés et que j'en présente de nouveaux pour remonter aux causes probables de leur production.

Le zinc en limaille, avons-nous dit, est positif par rapport aux substances en lames dont les noms suivent : le platine, l'or, l'argent, le carbure de fer, le persulfure de fer, le cuivre et l'étain; il est négatif, au contraire, par rapport au zinc, au bismuth, à l'antimoine et au fer; mais plus fortement avec les premiers qu'avec les derniers. Enfin il ne donne aucun signe d'électricité avec le peroxide de manganèse. On peut faire quatre hypothèses pour expliquer ces effets, faire intervenir 1° l'influence des agens extérieurs sur les métaux; 2° celle

de la chaleur qui se dégage pendant le frottement; 3° l'altération des métaux en raison de leur action réciproque; 4° le dérangement des molécules qui n'est pas le même dans chacun des deux corps soumis à l'expérience. Cherchons celle de ces hypothèses qui explique le mieux les faits, nous l'adopterons pour la cause probable de leur production, sauf à la modifier ou même à la changer si de nouvelles découvertes l'exigent. Cette marche est la plus directe pour arriver à la vérité.

Peut-on admettre que la différence des actions de l'air et de l'eau atmosphérique sur les métaux suffise pour dégager de l'électricité? On sait que lorsque le zinc s'oxide, l'électricité négative est repoussée dans son intérieur et dans celle des métaux avec lesquels il est en contact, tandis que l'électricité positive se répand sur sa surface. Cela posé, quand la limaille de zinc tombe sur le platine, l'or ou un corps peu oxidable, elle doit leur céder l'électricité négative, due à son oxidation, et porter l'électricité contraire à la capsule destinée à la recevoir. L'expérience confirme ce résultat; mais pourquoi n'en est-il pas de même aussi à l'égard du peroxide de manganèse qui n'éprouve, comme l'or et le platine, aucune altération à l'air? De plus, la limaille de zinc est négative par rapport au zinc, au fer, au bismuth et à l'antimoine; il faudrait donc qu'elle fût moins attaquée par l'air et l'eau que ne le sont ces trois métaux en lames, ce qui est difficile à admettre, car un corps, dans un grand état de division, est toujours plus facilement attaqué par les agens chimiques que lorsqu'il est en masse. En outre, le peroxide de manganèse réduit en parties très-fines est négatif par rapport à tous

les métaux et aux substances conductrices de l'électricité ; comment cette propriété pourrait-elle être attribuée à une oxidation, puisque ce corps n'éprouve, comme l'or et le platine, aucune altération à l'air à la température ordinaire? On ne peut donc faire intervenir ici l'action d'agens extérieurs.

Voici un exemple qui tend à prouver que le phénomène dépend de propriétés relatives à la structure des corps. L'antimoine est le plus électro-positif des métaux dans les circuits fermés, soit par l'action du frottement, soit par celle de la chaleur, on trouve d'abord que la limaille de ce métal est positive par rapport aux lames de même métal ; voilà un cas d'exception et le seul que j'aie observé dans le frottement des limailles sur des lames de même métal, car ordinairement elles sont négatives. La même limaille est positive avec tous les autres métaux, excepté seulement avec le zinc. Nous retrouvons dans ces divers cas la grande faculté électro-positive de l'antimoine, faculté dont jouit encore le métal en limaille et qui ne peut être attribuée, comme je l'ai prouvé dans d'autres circonstances, à la réaction de l'air. C'est une propriété qui lui est propre.

Il s'agit d'examiner maintenant si la chaleur qui se dégage dans le frottement des lames et des limailles ne serait pas une des causes du phénomène. Dans les expériences précédentes, on a supposé que tous les corps étaient à la température ordinaire ; opérons dans d'autres circonstances, faisons varier la température soit des lames, soit des limailles.

	LIMAILLES. Etat électrique à la température ordinaire.	LAMES DE MÉTAL. Etat électrique à la température ordinaire.	EFFETS OBTENUS en élevant la temp. des limailles jusqu'à 60°.	EFFETS OBTENUS en élevant la temp. des limailles et des lames jusqu'à 60°.
1	Zinc +	Platine · · · · · — Or · · · · · · · · · — Argent · · · · · — Cuivre · · · · · — Carbure de fer · · · · · · · —	Le zinc devient négatif.	Le zinc devient plus fortement négatif.
2	Zinc —	Zinc · · · · · · · + Fer · · · · · · · · + Bismuth · · · · + Antimoine · · +	Les effets électriques augmentent.	Ils augmentent également.
3	Peroxide de manganèse —	Or · · · · · · · · · · — Platine · · · · · — Cuivre · · · · · · — Zinc · · · · · · · — Peroxide de manganèse. — Etc.	Les effets sont fortement exaltés.	

Les résultats consignés dans le premier groupe montrent qu'à mesure que l'on élève la température, soit de la limaille de zinc, soit de la limaille et des lames de métal, les résultats deviennent inverses de ceux obtenus à la température ordinaire. Les résultats du deuxième et du troisième groupe font connaître aussi que la chaleur exalte le pouvoir négatif du zinc et du peroxide de manganèse. La tendance de la limaille de zinc pour devenir négative par l'action de la chaleur est donc telle que lorsqu'elle est positive, elle perd peu à peu cette faculté, devient nulle, puis négative. Nous pouvons conclure de là que la chaleur agit ici comme la division dans les

limailles, c'est-à-dire qu'elle augmente la tendance négative des corps comme le font les limailles que l'on divise de plus en plus ; nous voyons encore là la preuve de l'assertion dont j'ai eu l'occasion plusieurs fois de montrer l'exactitude, savoir que les causes d'où dépend le dégagement de l'électricité sont essentiellement liées à celles qui constituent la force d'agrégation. S'il était possible de saisir un atome d'un métal quelconque et qu'on laissât tomber sur une lame de même métal, il serait éminemment négatif en même temps qu'il s'échaufferait le plus. Les faits nous manquent pour pousser plus loin les conséquences.

Tous les phénomènes produits dans le frottement des limailles sur les lames ne doivent donc pas être attribués à la chaleur dégagée pendant le frottement ; la chaleur, ainsi que le fluide électrique qui l'accompagne, n'est qu'une conséquence de l'ébranlement des molécules, comme on l'a vu aussi dans le frottement des lames de métal. La troisième cause à laquelle on pourrait rapporter le phénomène est l'altération qu'éprouvent quelquefois les poussières métalliques pendant leur frottement sur les lames de métal ; altération qui serait la même que celle produite dans le frottement de deux lames ; or, quelle est sa nature ? ce ne peut être qu'une oxidation, une réduction ou une combinaison dépendante de la nature des corps. Je ferai remarquer que l'électricité qui se dégage dans les actions chimiques, possède un caractère qui lui est propre ; sa tension est ordinairement si faible qu'il faut employer pour la rendre sensible un condensateur ou un multiplicateur, tandis que, dans le cas que nous considérons, il suffit pour cela d'un électroscope

ordinaire; dans le frottement des métaux, la tension est donc incomparablement plus forte. Cette différence doit suffire, suivant nous, pour ne pas admettre que la cause du dégagement dans l'un et l'autre cas soit la même. Ainsi nous rejetons ici l'action chimique comme cause productrice; en dernière analyse, nous sommes toujours conduits à reconnaître que les phénomènes électriques qui nous occupent dépendent d'une différence dans les modes d'agrégation des molécules des surfaces soumises à l'expérience, et par suite dans leurs facultés vibrantes, quand elles sont dérangées de leur position d'équilibre ordinaire. Une considération qui tend encore à confirmer cette opinion, c'est que les effets sont encore les mêmes dans deux corps de même nature dont l'état d'agrégation n'est pas le même.

Pour bien faire connaître jusqu'à quel point l'état moléculaire influe sur ces phénomènes, j'ai pensé qu'il fallait soumettre le frottement des limailles sur les lames à un mode d'action régulier qui permît toujours d'opérer dans les mêmes circonstances. On y parvient au moyen des dispositions suivantes : on prend une horloge à ressort qui imprime un mouvement rapide de rotation à une tige verticale à l'extrémité de laquelle on fixe une lame de métal horizontale. Lorsqu'on projette sur cette lame des poussières quelconques, elles sont lancées aussitôt à une certaine distance, de sorte que le contact n'est qu'instantané. En posant l'appareil sur un électroscope, celui-ci accuse l'électricité que la lame a prise à la limaille dans le temps excessivement court que le frottement a duré. Voici quelques résultats obtenus avec cet appareil : le peroxide de manganèse en poudre pro-

jeté sur une lame de zinc, d'étain ou d'or soumis à un mouvement rapide de rotation, prend l'électricité négative; l'argent très-divisé, le sulfure de fer en poudre, etc., donnent le même résultat; le peroxide de manganèse est, de toutes les substances minérales que j'ai soumises à l'expérience, celle qui a donné le plus grand effet. L'action de l'air, comme je l'ai déjà dit, ne peut avoir aucune influence, puisque l'effet est le même, que le métal soit oxidable ou non. La limaille de zinc ne donne aucune électricité quand elle tombe sur une lame de même métal en mouvement, tandis qu'elle en reçoit lorsque la même lame est en repos et que l'on projette dessus de la limaille; celle-ci, comme on sait, prend alors l'électricité négative. Cette expérience prouve que la vitesse de rotation imprimée à la lame de zinc augmente sa tendance négative; ainsi, pour conserver à la limaille sa faculté négative, il faudrait pouvoir la projeter dessus en poudre impalpable. La vitesse dont sont animées toutes les parties de la surface du zinc détermine un ébranlement dans toute la masse, qui, comme on sait, est une des causes les plus influentes du dégagement de l'électricité.

Nous avons vu plus haut que lorsque les molécules d'un corps éprouvent un dérangement quelconque, par l'effet de la chaleur ou d'un ébranlement mécanique, il s'opère très-probablement de molécule à molécule des phénomènes électriques de décompositions et de recompositions; en rapprochant ces effets des propriétés qu'acquièrent les lames de métal pendant qu'elles sont soumises à un mouvement de rotation, ne pourrait-on pas y trouver la cause des phénomènes magnétiques décou-

verts par M. Arago dans ces mêmes lames? C'est une question qui mérite d'être examinée.

Quand une lame de zinc est en mouvement et qu'on la touche avec une tige de platine ou un morceau d'oxide de manganèse, l'équilibre des forces électriques ne paraît pas dérangé ; cela tient à ce que le contact subsistant pendant un temps très-court, les deux électricités se recombinent en même temps qu'elles se dégagent. On n'obtient non plus aucun résultat quand les limailles sont remplacées par des fragmens de plusieurs millimètres de côtés. On voit donc que le dégagement de l'électricité dépend ici de la nature chimique des corps, de l'état de division des limailles, de la vitesse imprimée aux lames et nullement de leur altération à l'air.

On peut, je crois, ramener tous ces phénomènes au principe suivant : quand on frotte l'un contre l'autre deux métaux quelconques en repos ou en mouvement, celui dont les parties de la surface éprouvent le plus de déplacement prend l'électricité négative en même temps qu'il s'échauffe le plus. Doit-on en conclure que lorsque les molécules d'un corps éprouvent un déplacement par une cause quelconque, il y a aussi dégagement d'électricité ? Oui, mais alors ce dégagement est immédiatement suivi d'une recomposition des deux électricités contraires, développées sur deux molécules contiguës.

§ III. *Effets électriques produits dans le frottement des corps mauvais conducteurs.*

Dans les corps mauvais conducteurs, l'état des surfaces a beaucoup plus d'influence sur le dégagement de

l'électricité par friction que dans les métaux ; car une légère différence suffit pour changer les résultats : aussi la solution du problème offre-t-elle encore plus de difficultés. Cependant il est possible d'apercevoir, dans les résultats variés que l'on obtient, les rapports qui lient entre eux les phénomènes électriques de frottement dans tous les corps.

On sait depuis long-temps que lorsque deux rubans de soie blancs, pris dans la même pièce, sont frottés en croix l'un contre l'autre, celui qui est frotté transversalement prend l'électricité négative et l'autre l'électricité positive ; mais comme les points du premier éprouvent plus l'action du frottement que les points du second, ils sont soumis à un ébranlement plus considérable et se trouvent dans les conditions voulues pour prendre l'électricité négative et s'échauffer davantage. Deux autres corps parfaitement identiques, tels que deux bâtons de cire d'Espagne, frottés de la même manière que les rubans, donnent un résultat semblable; mais il faut pour cela que le frottement n'altère pas les corps au point que celui qui éprouve le plus l'effet du frottement n'emporte pas avec lui quelques portions de la surface de l'autre. Prenons maintenant deux corps semblables ne différant seulement que par l'état de leur surface, afin d'éviter les effets résultant de la différence de nature de chacun d'eux.

Quand on frotte une plaque de verre poli contre une autre qui ne l'est pas, celle-ci, comme on sait, prend l'électricité négative. Cela tient à ce que les parties de la surface de cette dernière éprouvent un plus grand déplacement que celles de l'autre qui est polie ; elle doit aussi s'échauffer davantage, comme l'indique l'expérience. En

général, les surfaces dépolies ont une tendance à prendre l'électricité négative et à s'échauffer plus que les surfaces polies, parce que leurs molécules peuvent être déplacées plus facilement que celles des autres surfaces. Par le même motif, l'élévation de température, en rendant les parties plus élastiques, augmente la tendance négative. Le peu d'accord que l'on observe souvent entre les résultats obtenus par divers physiciens qui se sont livrés à des recherches sur le dégagement de l'électricité, vient de ce qu'ils n'ont pas toujours opéré dans les mêmes circonstances. Par exemple, quand l'un des corps soumis à l'expérience est entamé par l'autre, celui-ci, outre l'électricité qui lui est propre, prend encore avec la petite couche mince de la substance qu'il enlève une portion de l'électricité propre à cette dernière, de sorte que la sienne se trouvant modifiée peut être ou positive, ou nulle, ou négative. Ces trois effets se rencontrent quelquefois dans le frottement rapide d'un bâton de cire d'Espagne contre une plaque de métal. On ne saurait donc trop se garantir de cette cause d'erreur. Dans le frottement des corps hétérogènes, la question du dégagement de l'électricité est tellement compliquée que l'on ne peut encore l'aborder. Cependant, en faisant un grand nombre d'expériences, on retrouve le principe dont je viens de parler, c'est-à-dire que le corps dont les parties éprouvent le plus de déplacement et s'échauffent davantage est précisément celui qui prend l'électricité négative. Voici quelques exemples pris dans les expériences de M. Dessaignes sur la génération du pouvoir électrique dans le frottement du mercure avec certains corps. Ce physicien distingue trois sortes d'immersion des corps

dans le mercure, qui produisent des effets différens : immersion brusque, lente, et immersion qui consiste à enfoncer le corps dans le mercure et à l'y laisser plus ou moins de temps. Le verre, le soufre, l'ambre et la cire parfaitement secs ne sont électriques par aucun de ces trois modes, à égalité de température avec le mercure, depuis — 18° jusqu'à + 10°; mais quand ces substances possèdent un peu plus de chaleur, un degré seulement, elles deviennent alors électriques. L'ambre commence par le choc à le devenir à + 12°, le soufre et la cire d'Espagne à + 15° et le verre à + 20°. Ces quatre corps ne sont point électriques, à égalité de température, avec le mercure lorsque l'immersion se fait sans pression mécanique.

Le coton, le papier, la soie, la laine, c'est-à-dire les corps élastiques, sont très-électriques par les trois modes d'immersion, depuis 10° jusqu'à 80°, même à égalité de température avec le mercure.

Ces différens résultats prouvent qu'avec l'ambre, le soufre, la cire et le verre, le simple contact avec le mercure ne suffit pas pour les rendre électriques, et qu'il faut encore déterminer un ébranlement sur les surfaces; tandis qu'avec le coton, le papier, etc., dont les parties éprouvent facilement des dérangemens en raison de leur élasticité, il suffit d'un très-léger ébranlement, tel que celui qui provient de la rupture de l'action capillaire exercée par le mercure sur ces substances. En général, les substances fibreuses jouissent de la faculté de s'électriser facilement, par cela même que leurs particules se déplacent plus aisément.

La chaleur, en rendant les corps plus élastiques, leur

donne la faculté de devenir plus électriques. Quant à la nature de l'électricité, M. Dessaignes a obtenu des résultats si singuliers que je me borne à les rappeler ici, sans y ajouter aucune réflexion : lorsque le baromètre est haut et que la température de l'air tend à baisser, le verre, l'ambre, la cire d'Espagne, le papier, la soie et la laine sont toujours négatifs; le contraire a lieu lorsque le baromètre est bas et que la température de l'air pousse au chaud. Le soufre est toujours positif.

On voit toujours, dans les observations que j'ai présentées sur le dégagement de l'électricité par le frottement, que ce phénomène est intimement lié à celui du dégagement de la chaleur et que ce sont deux effets concomitans qui paraissent toujours avoir lieu quand on ébranle la matière; quoique ces effets soient concomitans et indépendans, il existe sans doute des rapports entre eux qu'il sera nécessaire de trouver; c'est ce dont j'ai commencé à m'occuper.

Pour l'instant, il est impossible de tirer d'autres inductions des effets électriques nombreux et surtout très-variables du frottement; car la plupart du temps les résultats sont dus à des causes fugitives qui font varier le mode d'ébranlement des molécules. Quoique nous ne puissions arrêter définitivement nos idées sur tout ce qui concerne ces phénomènes, j'ai pensé qu'il était utile de faire connaître les causes d'où ils peuvent dépendre; ce sont autant de jalons qui indiquent la route à suivre.

§ IV. *De la phosphorescence.*

Un grand nombre d'expériences montrent que le dégagement de l'électricité a lieu toutes les fois qu'il s'opère un changement d'équilibre dans les molécules des corps. Ce phénomène consiste dans la séparation des deux électricités dont la recomposition plus ou moins rapide pour former du fluide neutre produit, suivant les circonstances de la lumière, de la chaleur, des effets chimiques ou magnétiques. D'après cela, il est naturel de rapporter à l'électricité les phénomènes qui, provenant d'une perturbation dans l'état d'équilibre des molécules, manifestent un de ces trois effets, ou du moins d'essayer si, en raison de ces analogies, ils n'auraient pas une origine semblable. La phosphorescence est un des phénomènes que l'on doit soumettre à de telles investigations.

La phosphorescence est la propriété dont jouissent les corps de devenir lumineux dans l'obscurité, soit par la lumière, la chaleur, le frottement, le choc, la décharge électrique, la compression ou l'action chimique. La durée, l'intensité et la couleur de la lumière dégagée dépendent des corps soumis à l'expérience et de l'énergie avec laquelle agit la cause productrice. La ressemblance de cette lumière avec celle qui se manifeste dans le dégagement de l'électricité est frappante; aussi quelques savans, au nombre desquels se trouve M. Dessaignes, ont-ils conjecturé qu'elle avait une origine semblable; mais ils n'ont pas expliqué comment le fluide électrique pouvait produire le phénomène. Pour mieux saisir les rapports qui existent entre la lumière électrique et la

phosphorescence, je vais rappeler les principales observations qui ont été faites jusqu'ici sur la lumière électrique.

La présence du fluide électrique ne se manifeste pas seulement à nos yeux par des attractions et des répulsions ou des actions sur l'aiguille aimantée, mais encore par des jets de lumière plus ou moins brillans.

La lumière n'accompagne la production de l'électricité qu'autant que celle-ci a une tension suffisante. Quand on frotte rapidement dans l'obscurité avec un morceau de laine un corps mauvais conducteur de l'électricité, tel qu'un tube de verre bien sec ou un morceau de gomme-laque, on aperçoit une faible lueur accompagnée d'un léger bruissement. Cette lueur est due ou à la séparation des deux électricités à l'instant du dégagement ou à leur action sur les corps environnans pour former du fluide neutre. L'une et l'autre action sont capables de produire de la lumière.

En général, la lumière émise dans les cas ordinaires d'excitation n'offre que des apparences peu prononcées, les étincelles brillantes n'ont lieu que lorsque le fluide électrique est suffisamment accumulé sur des corps conducteurs; leur forme et leur étendue dépendent de la nature et de la densité du milieu qu'elles traversent. Elles sont d'autant plus brillantes que les corps entre lesquels elles éclatent sont meilleurs conducteurs; le bois et autres corps mauvais conducteurs ne produisent qu'une faible lueur de couleur rouge; en condensant l'air, la lumière devient blanche et brillante; dans l'air raréfié, elle se divise et s'affaiblit en prenant une teinte rougeâtre. Les gaz apportent seulement des modifications

proportionnées à leur densité. L'étincelle est blanche et brillante dans le gaz oxigène ; dans le gaz hydrogène, elle est diffuse et rougeâtre.

Davy a observé que le vide barométrique était perméable à l'électricité, et devenait lumineux par l'étincelle ordinaire. Lorsque le tube est très-chaud, ainsi que le mercure dans lequel il plonge, la lumière électrique se montre dans la vapeur avec une couleur verte, vive et de grande intensité. A mesure que la température diminue, la couleur perd sa vivacité, et à 20° au-dessous de zéro, la lumière est si faible qu'elle ne peut être aperçue que dans l'obscurité.

La lumière qui traverse la vapeur de chlorure d'antimoine est plus brillante que celle qui provient de l'électricité dirigée dans la vapeur d'huile. Davy pense que la lumière et probablement la chaleur dégagée dans les décharges électriques dépendent principalement de quelques propriétés qui appartiennent à la matière pondérable à travers laquelle elle passe ; mais que *l'espace où il n'y a pas de quantité appréciable de cette matière est capable d'offrir les phénomènes électriques.*

L'action chimique, par exemple celle d'un acide sur une base, est toujours accompagnée d'un dégagement d'électricité. L'acide manifeste assez généralement un excès d'électricité positive, et la base un excès d'électricité contraire. Ces deux électricités se recombinent dans le liquide ; plus ce liquide est bon conducteur, plus la recomposition est rapide, et moins on en peut recueillir avec les appareils destinés à cet usage. On conçoit, d'après cela, que la quantité d'électricité dégagée peut être, dans quelques circonstances, assez forte pour

produire de la lumière. C'est ce que l'on voit dans plusieurs actions chimiques énergiques.

Toutes les fois qu'il y a adhérence entre deux corps, dont l'un au moins est mauvais conducteur, et que l'on les sépare brusquement, il y a dégagement d'électricité et de lumière. C'est surtout en pressant la moelle de sureau sur une facette de diamant parfaitement polie et privée d'eau hygrométrique, que l'on aperçoit distinctement ce phénomène, qui se produit également, quand on clive rapidement une substance minérale régulièrement cristallisée conduisant imparfaitement l'électricité. L'effet est d'autant plus marqué que l'on a élevé davantage préalablement la température. Le spath d'Islande, la chaux sulfatée, la baryte sulfatée, la topaze, le mica, le feldspath adulaire et autres minéraux jouissent de cette propriété.

Cet exposé était indispensable avant de présenter les causes probables des phénomènes de phosphorescence. La phosphorescence est produite dans les mêmes circonstances qui dérangent l'équilibre des forces électriques, c'est un motif pour la considérer comme le résultat du rétablissement d'équilibre de ces forces, lequel est souvent accompagné de lumière. Dans le siècle dernier, on s'est beaucoup occupé de la phosphorescence; les recueils de mémoires des sociétés savantes sont remplis de résultats curieux qui s'y rapportent. Ce phénomène, par sa singularité, avait tellement frappé les physiciens, que tous cherchèrent à en découvrir la cause; mais ils découvrirent seulement cette vérité importante, que la phosphorescence était une propriété qui appartenait à peu près à tous les corps.

Pendant un demi-siècle, le sulfure de barium était le seul corps connu qui luisait dans l'obscurité. En 1675, Baldouin découvrit que le nitrate de chaux, privé d'eau, acquérait la propriété de luire dans l'obscurité, et qu'il la perdait à l'air. Homberg reconnut des propriétés semblables dans le chlorure de calcium fondu (Mémoire de l'Académie royale des Sciences, t. II, p. 182). C'est à cette époque que fut faite la découverte du phosphore proprement dit, connu sous le nom de phosphore de Kunkel. Cette découverte produisit un étonnement général dans toute l'Europe, et de cette époque datent les recherches nombreuses qui ont été faites sur la phosphorescence.

Dufay observa la phosphorescence dans les coquilles d'huître, les concrétions calcaires, le sulfate de chaux, le marbre qu'il avait fait rougir préalablement.

Les expériences de Beccaria s'étendirent encore plus loin (*Jacobi Beccariæ commentarii duo*, *de phosphoris naturalibus et artificialibus*; *Græcii*, 1768, *ex actis Bonon.*, t. II, p. 136). Il employa un appareil particulier, consistant en un double cylindre qu'il ajustait l'un dans l'autre. En ouvrant le cylindre, la lumière y tombait, et l'on pouvait exposer les corps introduits aux rayons solaires. En le fermant, l'œil qui était resté pendant tout le temps dans l'obscurité, voyait luire le corps; il trouva par ce moyen que toutes les substances végétales et animales bien desséchées étaient capables de devenir lumineuses.

Wedgwood, en 1792 (Transactions philosophiques, p. 28), prouva que l'on pouvait communiquer à un grand nombre de corps la propriété phosphorescente par

la chaleur ou le frottement. Il a rendu ainsi lumineuses plus de quatre-vingts substances, entre autres des oxides nouvellement précipités de leurs dissolutions. La méthode qu'il employait consistait à mettre des corps réduits en poudre sur une plaque de fer chauffée jusqu'au degré qui précède le rouge visible, et à porter le tout dans un endroit obscur. Il trouva ainsi la phosphorescence dans plusieurs variétés de spath fluor, le diamant, le rubis d'Orient, le spath d'Islande, etc.

M. Haüy, en suivant la méthode de Wedgwood, a (Traité de Minéralogie) augmenté la liste des minéraux phosphorescens par la chaleur.

Pallas, dans une Note insérée dans le tome 1er des Mémoires de St.-Pétersbourg, a fait connaître une variété de spath fluor de Catherinebourg, qui devient lumineux à la chaleur de la main lorsqu'on l'y retient renfermé quelques instans. La lueur que le cristal répand alors est blanchâtre et pâle; à la chaleur de l'eau bouillante, cette lueur verdit; à une température plus élevée, la lumière passe du vert Céladon au plus beau bleu de Turquie. En continuant à élever la température, j'ai trouvé que cette substance perdait la propriété de luire dans l'obscurité. Beaucoup d'autres recherches ont été faites sur la phosphorescence, qui rentrent toutes plus ou moins dans les précédentes.

M. Dessaignes a fait aussi une suite de recherches intéressantes sur la phosphorescence. Voici les résultats les plus importans auxquels il est parvenu.

Tous les corps capables de devenir phosphorescens acquièrent cette propriété quand ils sont jetés en poudre sur un support chaud, quelle que soit sa nature. Mais

la température à laquelle ils commencent à devenir lumineux n'est pas la même pour tous ; par exemple, le sulfate de potasse et les chlorures de sodium et de mercure deviennent lumineux à 100°, et cessent de l'être quand le support est incandescent, du moins d'une manière sensible. La chaux, la baryte et la strontiane caustiques, la magnésie, l'alumine et la silice, c'est-à-dire les bases alcalines et terreuses conservent la propriété phosphorique, à quelque degré de chaleur qu'on les expose. Les carbonates des mêmes bases, calcinés à une chaleur modérée, la perdent pour la reprendre, quand cette chaleur est suffisante pour les décomposer. Tous les sels alcalins ou terreux perdent plus ou moins leur phosphorescence par la calcination; mais ils la reprennent au contact de l'air, quand ils ont absorbé l'eau, perdue par l'effet de la chaleur, tandis que les silicates, le quarz, le verre même la perdent pour toujours.

La phosphorescence par la chaleur se produit dans les substances minérales, quelle que soit la nature des gaz au milieu desquels on opère. Ce fait éloigne toute idée de combustion.

Quelques sels métalliques, tels que le chlorure et le phosphate de mercure, deviennent lumineux par la percussion. Si l'on frappe l'adulaire de manière à former des fissures dans l'intérieur de la substance, une lumière permanente se développe dans chaque fissure et dure plusieurs minutes ; si on la broie dans un mortier à coups vivement répétés, elle paraît tout en feu, et le contact de la main semble la dissiper plus promptement. Tous les diamans réduits en petits fragmens jouissent, après une courte exposition à la lumière solaire, de la

phosphorescence la plus durable. Mais on ne peut savoir si elle est réellement due à l'action des rayons solaires ou à la chaleur qu'ils lui communiquent ; car il y a certains corps, tels qu'une variété de chaux fluatée, qui deviennent lumineux à la température de 20 à 30°. Après une forte calcination, les diamans perdent entièrement leur propriété phosphorique, ce qui tend à prouver qu'elle est due à leur mode d'agrégation. Le zircon, le rubis, la cymophane et un grand nombre d'autres substances vitreuses n'éprouvent aucun effet de la lumière solaire ; Il en est de même de tous les liquides et des métaux.

Tous les métaux, le charbon, la plombagine, les oxides métalliques, en général les corps conducteurs de l'électricité ne deviennent pas lumineux après le choc électrique ; au contraire, les corps isolans, le soufre, le verre et les corps mauvais conducteurs, tels que le sulfate et le carbonate de baryte, l'acétate de potasse et autres, acquièrent la propriété phosphorescente dans l'obscurité.

En général, les corps isolans résistent pendant quelque temps au développement de la phosphorescence ; mais une fois qu'elle est produite, elle dure long-temps, tandis que dans les corps conducteurs elle est de courte durée.

Tous les sulfures calcaires sont phosphorescens à la température ordinaire. Un grand nombre de corps se trouvent dans ce cas ; entre autres le bois et le poisson, dans un certain état de décomposition qui précède la putréfaction. Des expériences directes ont prouvé à M. Dessaignes que le bois ne reluit qu'autant qu'il se trouve dans un milieu où il peut se former de l'acide

carbonique; que ces deux corps s'éteignent dans des milieux privés d'eau, et reprennent la propriété de luire lorsqu'ils ont été humectés. Il a trouvé également qu'ils s'éteignent peu à peu dans le gaz azote et dans l'hydrogène.

Une lame de spath d'Islande limpide de l'épaisseur d'un millimètre brille dans toute sa substance par l'élévation de température, tandis que le même corps, réduit en poudre et jeté sur un charbon ardent, ne produit aucune phosphorescence. Il en est de même de tous les cristaux de chaux carbonatée limpide, de ceux de chaux phosphatée et de chaux fluatée limpide, ainsi que de la grammatite fibreuse que le moindre frottement rend électrique. Les mêmes substances colorées réduites en poudre, au contraire, sont plus ou moins phosphorescentes quand on les jette sur une pelle rouge.

Les agathes, les cornalines, le silex deviennent phosphorescence sur la pelle obscure, pourvu qu'ils n'aient pas plus de 2 millimètres d'épaisseur, le verre également. L'acide borique fondu dans un creuset de platine se fendille au moment de son refroidissement et répand une vive lueur qui suit la direction des fentes, comme M. Dumas l'a observé.

Le phénomène de la phosphorescence peut être produit quelquefois par une haute température (dans des corps déjà combinés), sans qu'il y ait addition ou dégagement de parties; mais alors la combinaison perd sa tendance à s'unir avec d'autres corps. La zircone, l'oxide de chrôme et autres se trouvent dans ce cas, et il est assez probable, comme l'a dit M. Berzelius, que la répugnance de quelques corps à se combiner et à se dissoudre après

leur exposition au feu provient d'un pareil changement. L'alumine et l'oxide de titane et autres se trouvent aussi dans ce cas. Ce changement ne peut être attribué qu'aux modifications qu'éprouvent les atomes dans leur arrangement ou leur manière d'être.

La phosphorescence est très-rarement accompagnée d'un développement d'électricité, à l'exception cependant de celle que l'on observe dans le clivage des substances cristallisées. MM. Dumas et Pelletier ont trouvé cependant que la quinine, exposée à une température de 60 et quelques degrés, devient lumineuse et fournit assez d'électricité pour charger un condensateur.

Enfin la couleur de la lueur phosphorique varie d'un corps à l'autre. Dans le sulfate de baryte elle est verte; dans les coquilles d'huîtres calcinées elle présente les couleurs du prisme; dans le cristal de roche elle paraît successivement rouge et blanche. Voilà à peu près l'exposé de l'état de nos connaissances sur la phosphorescence.

Jusqu'à présent les théories imaginées pour expliquer cette singulière propriété se réduisent à quatre.

La première regarde la phosphorescence comme le résultat de la lumière engagée dans les interstices des corps, ou combinés avec leurs molécules.

La deuxième suppose que le calorique se transforme en lumière par la compression, ou par une élévation de température.

La troisième attribue la lumière dégagée à une compression.

La quatrième regarde cette lumière comme produite par l'électricité, sans expliquer comment le phénomène

peut avoir lieu. Ce n'est par conséquent qu'une simple conjecture. Je ne m'occuperai que de cette dernière théorie, et montrerai comment, dans l'état actuel de la science, elle peut suffire à l'explication de tous les faits connus. Il est nécessaire que j'expose avant les principes généraux qui lui servent de base.

Nous avons dit que, lorsque deux corps se combinent ensemble, celui qui joue le rôle d'acide prend à l'autre l'électricité positive, et celui qui se comporte comme alcali l'électricité négative. Ces deux électricités se recombinent ensemble par l'intermédiaire des surfaces de contact. Si l'action est vive, il y a dégagement de chaleur et de lumière; si elle est lente et que les corps soient mauvais conducteurs, les deux électricités ne peuvent se recombiner qu'autant qu'elles ont l'une et l'autre une tension suffisante pour vaincre la résistance qu'oppose à leur réunion le défaut de conductibilité. C'est sans doute là la cause de la phosphorescence produite dans certaines actions chimiques qui ont lieu spontanément à l'air, comme dans les sulfures terreux; et le bois et le poisson, qui se trouvent dans un certain état de décomposition.

On peut expliquer la phosphorescence produite dans d'autres circonstances que l'action chimique, en partant du principe qu'elle est due à la recomposition des deux électricités qui se dégagent toujours, comme nous l'avons vu, quand les molécules des corps éprouvent un dérangement quelconque, soit par l'effet de la chaleur ou de toute autre cause.

Par exemple, les phénomènes lumineux que l'on obtient dans le clivage des corps régulièrement cristal-

lisés expliquent parfaitement pourquoi plusieurs de ces corps, quand ils sont soumis à une percussion assez forte, pour qu'un grand nombre de lames soient détachées en même temps, laissent échapper des jets de lumière. Chaque lame contiguë prenant alors un excès d'électricité contraire, d'autant plus grand que le choc a été plus rapide, la lumière répandue dans tout le corps est due à la recomposition de toutes ces électricités. Le même corps, quand on le pulvérise, doit donner également une forte lueur phosphorique et nullement d'électricité libre, comme l'indique l'expérience, parce que les deux fluides dégagés se trouvent en quantités égales, reforment plus ou moins rapidement du fluide neutre, suivant le degré de conductibilité du corps. C'est ainsi que la phosphorescence se produit dans l'adulaire, lorsque l'on frappe cette substance de manière à faire naître, dans son intérieur, un grand nombre de fissures; le choc détermine alors un grand nombre de clivages, et, par suite, un dégagement d'électricité et de lumière dans chaque fissure. Vient-on à broyer cette substance dans l'obscurité, elle devient tout en feu, comme le sucre que l'on brise par un temps sec.

On conçoit bien pourquoi le même phénomène ne se reproduit pas dans certains corps capables d'absorber de l'eau hygrométrique; cette eau, en s'introduisant entre les molécules, détruit peu à peu le clivage, et détermine, par son intermédiaire, la recomposition des deux électricités, qui ne donnent plus alors de lumière.

La chaleur, en dilatant les molécules, ne fait qu'écarter les lames de clivage, comme pourrait le faire la percussion; elle doit donc déterminer un dégagement

d'électricité analogue ; mais comme le nombre des parties qui concourent à la manifestation du phénomène est plus considérable que dans la percussion, tout le corps doit paraître lumineux ; c'est précisément ce qui arrive, car ce mode de phosphorescence est le plus énergique de tous.

Il est tout simple, d'après cet exposé, que certaines substances minérales cristallisées, telles que la chaux fluatée et autres, qui ont été exposées pendant longtemps à l'action de la chaleur, perdent leur phosphorescence ; car il arrive un point où la chaleur produit un dérangement tel dans l'état cristallin, que les molécules ne reprennent plus leur position d'équilibre ordinaire ; dès-lors le dégagement d'électricité, qui se produit dans l'écartement des molécules groupées régulièrement, n'a plus lieu. Voilà, je crois, la cause des phénomènes de phosphorescence qui se développent par la chaleur dans les corps cristallisés.

L'expérience montre que certains corps, comme la zircone, après avoir éprouvé une forte phosphorescence par l'action d'une température élevée, perdent la faculté de se combiner avec les acides, et se trouvent ainsi modifiés dans leurs propriétés chimiques. Cet effet se conçoit, si l'on admet que les atomes sont électriques ; car, d'après les observations que je viens de présenter, la phosphorescence provenant de la recomposition des deux électricités devenues libres, soit par le choc, la chaleur ou autre cause, doit cesser ou éprouver des changemens dès l'instant que la structure des corps ou leurs propriétés électriques sont modifiées ; par consé-

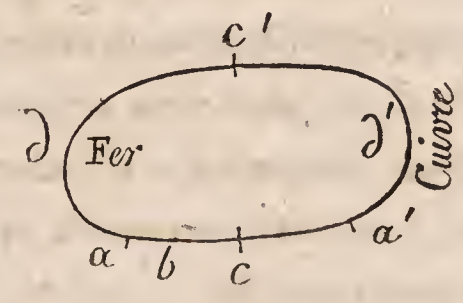
quent, si certains atomes peuvent perdre une partie de leur électricité, leurs propriétés chimiques doivent participer aux mêmes changemens.

Il ne reste plus à parler que de la phosphorescence produite par des décharges électriques. Tous les corps conducteurs de l'électricité ne deviennent pas lumineux après le choc électrique, tandis que les corps mauvais conducteurs acquièrent la propriété phosphorescente dans l'obscurité. En général, les corps isolans résistent pendant quelque temps à la manifestation de cette propriété; mais elle dure long-temps une fois qu'elle est produite. Ces divers résultats viennent à l'appui de la théorie que je viens de présenter. La décharge électrique, toutes les fois qu'elle s'effectue au milieu de corps mauvais conducteurs, produit un écartement de molécules qui va jusqu'à la rupture quand le corps n'offre pas assez de résistance. Ce phénomène s'opère par des décompositions successives de fluide neutre, et la recomposition ne pouvant s'effectuer sur-le-champ, en raison de la mauvaise conductibilité des corps, une portion des deux électricités reste engagée entre les molécules, et, pendant tout le temps que l'une et l'autre se recombinent, le corps paraît lumineux. On n'obtient cet effet qu'autant que la décharge est assez forte pour ébranler toute la masse du corps.

La marche que j'ai suivie est rationnelle; je me suis appliqué à rattacher les principaux faits relatifs au dégagement de l'électricité par frottement, et à la phosphorescence, à des causes simples, dont l'existence, je crois, est certaine. Livré sans cesse à l'étude de ces phénomènes, je ferai de nouveaux efforts pour essayer de

remonter à leur origine, et si je m'aperçois que je me suis écarté de la vérité en cherchant à les expliquer, je n'hésiterai pas un seul instant à rectifier les idées théoriques que je viens de présenter.

Dans la troisième partie, je traiterai de la cémentation considérée comme phénomène électrique, et des applications qu'on peut en faire aux changemens qui s'opèrent dans quelques-unes des substances qui composent l'enveloppe de notre globe.



Sur *un nouvel Appareil pour l'analyse des substances organiques; et sur la Composition de quelques-unes de ces substances.*

Par Mr Just. Liebig (1).

En cherchant à découvrir les rapports généraux qui existent entre la composition des bases salifiables végétales et leur propriété de neutraliser les acides et de former des sels, je me vis arrêté par des difficultés insurmontables, en employant les méthodes d'analyse ordinaires.

La petite quantité de la substance organique que l'on a coutume de soumettre à l'analyse, fait qu'il est pres-

(1) Ce Mémoire nous a été communiqué en français par l'auteur.

que impossible de déterminer exactement les proportions d'acide carbonique et d'azote dans les corps dont le poids atomique est aussi considérable que celui des bases végétales ; dans d'autres corps, dans ceux surtout qui ne contiennent pas d'azote, une différence d'un pour cent est à peine sensible pour la détermination du nombre d'atomes de carbone qui entrent dans la composition de ces substances.

J'ai cherché à remédier autant que possible à cet inconvénient, en employant une grande quantité de la substance à analyser, et pour cela je me suis servi d'un appareil, au moyen duquel l'acide carbonique formé par la combustion peut être recueilli et pesé immédiatement sans la moindre perte.

Quant à la quantité d'azote contenue dans les bases salifiables végétales, je crois presque impossible d'obtenir, par la méthode ordinaire, des résultats même approximatifs. J'ai déjà exprimé cette conviction dans une note sur l'analyse de l'acide hippurique.

A l'occasion de son Mémoire sur l'oxamide, M. Dumas n'a pas négligé de confirmer cette remarque. Il a fait observer que l'inexactitude que j'ai signalée dans la détermination des rapports relatifs qui existent entre l'azote et l'acide carbonique, pouvait provenir de ce que, pendant la combustion d'une substance azotée, ces deux gaz ne se dégageaient pas toujours dans les mêmes proportions que celles qui constituent la substance. Il a cité comme exemple l'oxamide, par la combustion de laquelle il obtenait quelquefois un mélange de gaz contenant 300 parties d'acide carbonique sur 100

d'azote, quoique ces deux substances y soient contenues dans le rapport de 2 : 1.

Par cette raison, M. Dumas conseille de recueillir tout le gaz produit pendant la combustion, et de le traiter par la potasse, toute autre méthode laissant du doute sur le vrai rapport qui existe entre l'acide carbonique et l'azote.

M. Dumas pourra s'assurer que dans le travail sur la composition de l'urée, fait dans mon laboratoire par M. le docteur Kodweiss et publié dans les *Annalen de Poggendorf*, vol. XIX, p. 1, la précaution qu'il recommande a toujours été employée pour les déterminations d'azote. Toutefois je n'ai jamais fait l'expérience que le rapport entre l'azote et l'acide carbonique ait varié autant qu'il l'a observé dans la composition de l'oxamide.

J'ai voulu me convaincre par une expérience directe de l'exactitude de ce fait surprenant.

Dans la combustion d'un mélange bien effectué d'oxamide et d'oxide de cuivre, j'ai toujours trouvé dans les cinq derniers tubes l'azote et l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 2.

Il peut arriver que le rapport entre ces deux substances soit variable; cela a lieu lorsqu'on a à traiter un corps dont il peut se dégager des produits volatils à une température plus basse que celle nécessaire à sa combustion. Même dans ce cas, on peut remédier tout-à-fait à cet inconvénient, en employant une plus forte proportion d'oxide de cuivre.

Tout cela ne se rapporte pas à l'objet dont j'ai fait mention dans la note que M. Dumas a confirmée. J'ai admis que la détermination de l'azote et du carbone dans

les substances azotées pouvait être faite avec exactitude par les procédés ordinaires, quand ces substances contenaient l'azote dans un rapport plus fort que celui de 1 d'azote à 5 de carbone; mais que pour des corps contenant moins d'azote, la méthode ordinaire ne pouvait donner des résultats précis qu'à l'aide de la machine pneumatique. L'exemple de l'oxamide qui contient une si grande quantité d'azote, ne peut être cité comme preuve du contraire.

Dans l'analyse des bases organiques dans lesquelles le plus souvent l'azote est à l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 20, et même de 1 : 50, la moindre quantité d'air produit des différences si frappantes que, pour obtenir des nombres ronds, que plusieurs chimistes regardent comme plus exacts que des rapports moins simples, ils se voient obligés de s'aider de la plume.

MM. Dumas et Pelletier emploient dans leur tube de combustion deux mélanges séparés l'un de l'autre par du verre pilé, de sorte que l'un peut être brûlé en entier sans que l'autre ne s'échauffe. Ils brûlent d'abord la portion du mélange placée au fond du tube, ensuite celle placée sur le devant, et n'examinent que le gaz provenant de cette dernière portion.

Il est clair que la plus grande partie de l'air atmosphérique est chassée par le gaz qui s'échappe de la portion du mélange placée au fond du tube; je dis la plus grande partie, car tout l'air ne peut être chassé de l'appareil; celui qui est renfermé dans le mélange non tassé d'oxide de cuivre avec la substance organique, y étant toujours retenu, quelque petite que puisse être cette quantité d'air il y en a toujours assez pour conduire

à un faux résultat. L'exemple suivant le prouve jusqu'à l'évidence.

Qu'une substance organique contienne de l'azote et de l'oxigène dans le rapport de 1 : 40, on devrait donc obtenir par sa combustion, par exemple, 2,75 c. c. d'azote sur 110 c. c. d'acide carbonique. 0,2 c. c. d'air, mêlés à l'azote, donneraient le rapport de 1 : 37 ; 0,3 c. c., celui de 1 : 35 ; 0,4 c. c., celui de 1 : 33. Ces petites quantités d'air qu'on peut considérer comme ne produisant que de simples erreurs d'observations, n'ont aucune influence dans des mélanges gazeux qui contiennent l'azote et l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 5.

Après une série d'essais infructueux, je me suis vu obligé de séparer entièrement la détermination de l'azote de celle du carbone, c'est-à-dire de déterminer la proportion de chacun de ces corps isolément et sur des quantités aussi grandes que possible. Je commencerai par décrire l'appareil que j'ai employé pour déterminer le carbone, et qui peut être appliqué à l'analyse de tous les corps ne contenant pas d'azote ; il n'y a de nouveau dans cet appareil que sa simplicité et l'entière certitude des résultats qu'on en obtient.

Fig. 1, Pl. 1, *a*, tube de combustion, dont l'une des extrémités est tirée en une pointe β, qui se dirige en l'air.

b, tube contenant du chlorure de calcium.

d, appareil contenant une solution concentrée de potasse caustique, destinée à absorber l'acide carbonique.

c, tube contenant de la potasse caustique fondue.

Tous les tubes sont réunis par de petits cylindres de caoutchouc.

Au commencement de l'expérience, la potasse contenue dans l'appareil destiné à absorber l'acide carbonique se trouve dans la situation indiquée (fig. 2, pl. 1). Dès que le gaz entre dans la boule *a* (fig. 2), le liquide monte dans la boule opposée jusqu'en *e* (fig. 2). Chaque bulle de gaz se rend successivement dans les boules *b*, *c*, *d*, et alors elle a encore à vaincre la résistance qu'oppose à son dégagement la colonne de liquide contenue dans la boule *e*.

Dès que la combustion commence, l'appareil est placé dans la situation indiquée fig. 2, pl. 1, par la superposition d'une petite pièce de bois, de manière que dès qu'une bulle de gaz tend à sortir en *e* (fig. 2, pl. 1), elle entraîne avec elle dans la boule *e* une portion du liquide qui retombe chaque fois dans le tube horizontal.

Dans la combustion d'une substance non azotée, le liquide monte en *e*, dès que tout l'air atmosphérique est chassé par l'acide carbonique, et s'y maintient invariable pendant toute la durée de l'expérience, le gaz étant complètement absorbé.

Dès que l'essai est terminé, le liquide monte dans la boule α (fig. 1, pl. 1), l'acide carbonique qu'elle contient étant absorbé par la potasse; il monterait jusque dans le tube contenant le chlorure de calcium, et dans le tube de combustion.

Pour obvier à cet inconvénient, on coupe la pointe β du tube de combustion; dès que le liquide est arrivé à une certaine hauteur dans la boule *a*, il retombe alors dans le tube horizontal.

Pour recueillir l'acide carbonique restant dans le tube de combustion, on fait passer, en aspirant lentement avec la bouche, une certaine portion de l'air de l'appareil à travers la potasse caustique, celle-ci absorbe tout l'acide carbonique qu'elle contient, tandis que toute l'humidité qui a pu rester adhérente au tube de combustion se porte sur le chlorure de calcium.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que l'augmentation de poids des tubes de chlorure de calcium et de potasse caustique donne exactement les quantités d'acide carbonique et d'eau qui se sont formées pendant la combustion.

Le tube *e* contenant de la potasse caustique fondue (fig. 1, pl. 1) n'est ajouté à l'appareil que pour l'analyse des corps contenant de l'azote ; il sert à absorber l'humidité qui est entraînée par le dégagement d'azote, et qui causerait un déficit, et à retenir une petite portion d'acide carbonique qui aurait pu accidentellement rester mêlée à l'azote. Cependant, même dans l'analyse des corps les plus azotés, je n'ai jamais remarqué que le gaz troublât de l'eau de chaux dans laquelle je le dirigeais.

Avant d'entourer le tube de combustion de charbons ardens, il faut s'assurer scrupuleusement si toutes les jonctions des tubes, ainsi que le bouchon qui ferme le tube de combustion, sont imperméables à l'air. Dans ce but, on aspire avec la bouche une portion de l'air contenu dans l'appareil ; après avoir rétabli la communication avec l'air, le liquide monte par la pression de ce fluide jusqu'à une certaine hauteur dans la boule *a*. S'il ne se maintient pas au même point pendant un quart

d'heure, il faut changer ou le bouchon ou les tubes de caoutchouc.

Comme on peut brûler dans cet appareil une quantité quelconque d'un corps organique, en employant seulement des tubes de combustion plus ou moins longs, il est susceptible de donner des résultats d'une très-grande précision; toutefois il est rarement nécessaire d'employer plus de $\frac{1}{2}$ à 1 gr. d'un corps riche en carbone, et plus de 2 à 3 gr. d'une substance qui en contient peu.

Avant de me décider à employer cet appareil pour les analyses que je vais décrire, je l'ai soumis à un examen sévère. Il suffira, je pense, d'indiquer le résultat de quelques analyses faites par ce moyen sur des substances dont la composition est exactement connue, pour donner à d'autres personnes la confiance qu'il m'inspire et qu'il me paraît mériter.

J'ai engagé M. Hess, l'un de mes élèves, à entreprendre l'analyse de l'acide racémique (1), son premier

---

(1) On doit vraiment s'étonner que jamais jusqu'ici on n'ait cité le nom de celui qui le premier a distingué cet acide : c'est M. Kestner, fabricant de produits chimiques à Thann. M. Kestner a reconnu depuis long-temps la nature particulière de cet acide, et il ne dépend que de lui de le séparer de l'acide tartrique et de le préparer en grand. Déjà, en 1823, il en envoya une certaine quantité à M. Stromeyer, à Gottingue, pour en faire un examen plus approfondi. On sait bien que M. Gay-Lussac a examiné l'acide racémique; cependant ses recherches n'ont pas été publiées. Pendant mon séjour à Paris, en octobre 1828, M. Gay-Lussac me communiqua les résultats de ses expériences; mais il en

travail de ce genre. Il a obtenu, par la combustion de 2,76 gr. d'acide séché à 100° (qui contient, comme on sait encore, 10,653 p. % d'eau), 3,200 gr. d'acide carbonique et 0,761 d'eau. En retranchant la quantité d'eau contenue dans l'acide racémique du poids de cet acide, ainsi que du poids de l'eau obtenue par la combustion, et calculant alors le résultat, on obtient, sur 100 p. d'acide anhydre,

36,40	de carbone,
3,25	d'hydrogène,
60,35	d'oxigène.

On a obtenu, dans cette analyse, un peu plus d'hydro-

---

remit la publication, parce qu'il se proposait de répéter d'abord l'analyse de l'acide tartrique.

Il serait ridicule de vouloir fonder là-dessus quelque priorité; M. Gay-Lussac sera le dernier sans doute à vouloir la réclamer. Toutefois il sera intéressant de rappeler que ses résultats s'accordent sur tous les points avec ceux de M. Berzelius, ainsi qu'on peut le voir dans la Sténographie du Cours de chimie, qui, contre la volonté de M. Gay-Lussac, a paru à Paris, chez Pichon et Didier, quai des Augustins, n° 47, 1828. C'est ici, 24e leçon, 2 juillet, p. 23, où M. Gay-Lussac s'exprime en ces termes: « Sa composition est la suivante: 4 atomes de carbone, 5 at. d'oxigène, 2 at. d'hydrogène; il a pour nombre équivalent 8,30707. Il forme des sels très-remarquables. Avec la potasse et la soude, il donne un sel semblable au sel de Seignette. D'après les nombreux essais que j'ai faits, cet acide m'a paru isomorphe avec l'acide tartrique. »

On se rappelle que M. Berzelius a trouvé, pour l'atome de l'acide racémique, le nombre 8,30709.

gène que n'en contient l'acide; mais quand on saura que l'on n'a pas employé la machine pneumatique pour la dessication, l'on ne fera pas difficulté de regarder cette analyse comme exacte.

Comme il était possible que l'appareil donnât un résultat moins précis pour des corps azotés (le gaz azote qui se dégage pouvant empêcher l'absorption par la potasse d'une petite quantité d'acide carbonique mêlé à ce gaz), j'ai entrepris l'analyse de l'urée, le plus azoté de tous les corps.

1,200 gr. d'urée très-pure et séchée à 100° produisirent 0,915 d'acide carbonique et 0,720 d'eau, ce qui fait, sur 100 parties :

20,7 de carbone,
6,6 d'hydrogène.

D'après le calcul, on aurait dû obtenir :

20,2 de carbone,
6,599 d'hydrogène.

Brûlés de la même manière, 1,200 gr. d'acide cyanurique donnèrent 1,225 gr. d'acide carbonique et 0,260 d'eau; ce qui fait, sur 100 parties :

30,56 de carbone,
2,40 d'hydrogène.

Si l'on joint à cette détermination de l'hydrogène et du carbone celle de la quantité de gaz qu'on obtient par la combustion d'une plus petite portion de substance, l'on trouve exactement la composition de chaque corps organique, dans lequel l'azote est à l'acide carbonique

au moins dans le rapport de 1 à 5. Dans ce cas, les deux analyses se contrôlent réciproquement. Quand on brûle 0,1 gr. d'urée pure avec de l'oxide de cuivre, on obtient toujours, à 0° et 28 p. de hauteur barométrique, 75,8 à 76 c. c. de gaz; mais 0,1 gr. d'urée produisirent, comme il est dit plus haut, 0,0762 gr. d'acide carbonique qui correspondent en volume à 38,08 c. c. de cet acide. Il s'ensuit que le mélange des gaz qui se dégagent par la combustion de l'urée consiste en volumes égaux d'acide carbonique et d'azote, et sa composition s'en déduit facilement.

0,1 gr. d'acide cyanurique brûlé de la manière ordinaire, donne, à 0° et 28 p. b., 76,5 à 77 c. c. de gaz; mais la même quantité fournit 0,102 gr. d'acide carbonique formant en volume 51,4 c. c. de gaz acide carbonique. On en conclut d'une manière certaine que le volume de l'acide carbonique est à celui de l'azote comme 2 : 1.

Cette méthode peut suffire pour l'analyse de la plupart des corps azotés, mais elle ne peut nullement s'appliquer à la détermination de l'azote dans les bases salifiables organiques; car, si, dans l'analyse de ces corps, le carbone est déterminé exactement, toutes les fautes qui se commettent ensuite dans la mesure du mélange des gaz, ainsi que les erreurs d'observation, tombent sur le compte de l'azote.

Par exemple, on trouve, par l'analyse de la morphine, que 0,1 gr. de cette substance donne, à 0° et 28 p. b.,

3,608 c. c. d'azote;

0,1 gr. de morphine donne

.....	3,608 c. c. d'azote,
0,260 gr. d'acide carbonique ou en volume :	131,86 c. c.
Total du gaz	135,468 c. c.

Mais on obtient par la combustion de 0,1 gr. de morphine à 0° et 28 p. b. :

132,91 c. c.	
132,155	moyenne 132,071.
131,078	

Par conséquent on a perdu 2,897 c. c. de gaz. Que l'on déduise l'acide carbonique de la moyenne des dernières expériences, on obtiendra de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 190, quoique la morphine contienne ces deux substances dans le rapport de 1 : 34.

Je crois être parvenu, au moyen de l'appareil (fig. 3, pl. 1), à déterminer la quantité d'azote plus exactement que cela n'est possible par les méthodes connues. Cependant je suis loin de regarder la mienne comme parfaite ; je crois seulement que, parmi les méthodes défectueuses, c'est celle qui l'est le moins.

Mais ce n'est pas la construction de l'appareil qui cause l'imperfection dont je viens de parler ; elle tient à la formation du gaz oxide d'azote qui peut difficilement être évitée dans la combustion d'un corps azoté avec de l'oxide de cuivre ; et c'est de l'incertitude dans laquelle on se trouve sur la quantité de ce gaz qui s'est formée, que vient la défiance qu'inspirent les méthodes employées

jusqu'à ce jour pour déterminer l'azote. Je ne veux pas dire par là que ces méthodes sont fausses, je prétends seulement qu'elles ne possèdent pas le degré d'exactitude que l'on doit désirer pour les analyses des corps qui ne contiennent qu'une petite proportion d'azote. On est par là forcé de reprendre un grand nombre de fois la détermination de l'azote, ce qui est très-pénible avec un appareil aussi compliqué; de plus, on ne doit prendre la moyenne que des expériences dans lesquelles on a obtenu un gaz entièrement incolore, et dans lesquelles le mercure, sous la cloche qui sert à recueillir le gaz, n'est pas attaqué ni recouvert d'une croûte blanche.

Je n'ai trouvé jusqu'à présent que le moyen suivant pour éviter la formation du gaz oxide d'azote. On mêle la substance organique avec une quantité convenable d'oxide de cuivre, et ensuite on ajoute au mélange du cuivre métallique, à peu près la moitié du poids de l'oxide de cuivre employé. Au lieu d'employer ce mélange, je me sers constamment d'oxide de cuivre qui a déjà servi à une ou deux combustions et qui contient une grande quantité de cuivre métallique.

Fig. 3, pl. 1. — *a* est le tube de combustion; *b* un tube contenant du chlorure de calcium (celui-ci n'a d'autre but que de vérifier, pour plus de sûreté, la quantité d'hydrogène qu'on a déjà déterminée en recueillant l'acide carbonique). On pourrait, sans inconvénient, supprimer ce tube. *c* est un large tube rempli de potasse caustique humide ou d'hydrate de chaux. *e* est une boule contenant de la potasse caustique liquide dont voici la destination : dès que la combustion est terminée et l'appareil refroidi, on retourne la boule *e*,

ce qui se fait facilement, les tubes étant joints par du caoutchouc, et l'on fait avancer la potasse caustique, au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'au bouchon *f*. Tout l'acide carbonique, tant celui qui est contenu dans le tube de combustion *a* et dans le petit tube de chlorure de calcium, que celui qui rentre dans le tube de combustion par le vide qui s'y est formé, est entièrement absorbé par la potasse caustique; après une heure ou deux, on peut mesurer le gaz azote obtenu. On met encore quelques morceaux de chlorure de calcium fondu sous la cloche *d* pour dessécher le gaz. Il est vrai que l'humidité n'a qu'une faible influence sur le volume de celui-ci; mais s'il s'est formé du gaz oxide d'azote, on peut être sûr qu'il ne se condense pas dans la cloche, si le gaz est aussi sec que possible.

J'ai essayé antérieurement d'employer un autre appareil au lieu de celui-ci (fig. 3, pl. 1). Je le décrirai brièvement pour éviter à d'autres personnes des essais inutiles.

Dans cet appareil, le tube de combustion, au lieu de communiquer au tube *c* et à la boule *e*, était joint à un tube de trois pieds de long et d'un pouce de diamètre, rempli à moitié d'ammoniaque caustique. Il est clair que, si on laisse cet appareil en repos pendant 24 heures après la combustion, on peut être sûr que l'ammoniaque, en raison de sa volatilité, a absorbé tout l'acide carbonique renfermé dans le tube de combustion; mais la tension de l'ammoniaque, qui ne peut pas toujours être déterminée exactement, vu l'inégalité de sa concentration, rend cet appareil, contre lequel il n'y aurait d'ailleurs point d'objections à faire, peu sûr et très-inexact.

Je ne citerai, pour mieux le prouver, qu'un seul exemple des essais qui ont été faits avec cet appareil.

Poids de la substance à analyser cinchonine ;	0,500 gr. de
Volume d'air dans la cloche avant l'expérience, à la température de 9°, 8 ;	20,75 c. c.
Volume total de l'air dans le grand tube et dans la cloche, à 0° et 28 p. b.;	224, 5 c. c.
Volume de l'air après l'expérience, 59 c. c. à 8°, 8 cent ;	
Volume total de l'air, 0° et 28 p. b ;	256,3 c. c.
Volume de l'azote	31,8 c. c.

Mais la même quantité de cinchonine donne 35 c. c. d'azote. Une différence d'un degré dans la température produisit donc une différence de 3 c. c. dans le volume des gaz. Cela tient uniquement à la diminution de tension de l'ammoniaque, car l'air contenu dans le grand tube et la cloche ne se serait contracté que de 0,9 c. c. pour 1° de température. Pour dissiper tous les doutes sur cette source d'erreurs, je fis chauffer jusqu'à la température de 36° l'appartement dans lequel se trouvait l'appareil. Pendant le refroidissement successif jusqu'à 10°, les différences de volumes furent observées degré par degré ; il en résulta que le gaz se contractait de 3,4 c. c. pour chaque degré du thermomètre, pendant qu'un même volume d'air sans ammoniaque ne se serait contracté que

de 0,91 c. c. Il est clair que cette circonstance limite beaucoup l'emploi de cet appareil.

En passant à la description de mes essais, je ferai observer que je me suis toujours servi, pour les calculs, des derniers poids atomiques de Berzelius et de ceux nouvellement calculés par Poggendorf pour l'acide carbonique et l'azote. Je me suis aperçu trop tard et à mon grand regret que l'on obtient toujours des résultats inexacts, en employant les nombres ordinaires abrégés, dans lesquels l'hydrogène est pris pour unité. Cette inexactitude, surtout à l'égard du carbone, peut rendre mauvaise la meilleure analyse.

Je donnerai de plus le détail de mes essais en chiffres; à cet égard, je ne puis me dispenser de faire la remarque que s'il eût plu à MM. Dumas et Pelletier d'en user de même dans leurs recherches, ils m'eussent rendu beaucoup plus facile la comparaison entre leurs résultats et les miens, en m'épargnant la peine de faire les réductions les plus fastidieuses.

Bases salifiables végétales.

On sait que la composition des différentes bases salifiables, telle qu'elle est connue jusqu'à ce jour, n'a rien appris sur leur faculté de saturer les acides; du moins cette propriété ne paraît pas être soumise à une loi plus générale par rapport à leur composition. On ne sait pas davantage si ces substances se combinent aux acides de la même manière que les oxides métalliques ou d'une manière analogue.

On regardait autrefois comme probable qu'elles con-

tenaient une portion d'ammoniaque, auquel elles devaient leurs propriétés alcalines; M. Robiquet a le premier émis cette opinion; mais elle paraît être réfutée complètement par les analyses de ces corps publiées par MM. Dumas et Pelletier.

Ces chimistes ont trouvé, par exemple, que la morphine qui, d'après eux, contient 5 $^1/_4$ p. $^0/_0$ d'azote, sature plus d'acide que la quinine qui en contient 8 $\frac{1}{2}$ p. $^0/_0$. Or, il est clair que, d'après l'opinion de Robiquet, les quantités relatives d'acides que les bases peuvent saturer doivent être en rapport direct avec les quantités relatives d'azote que contiennent les diverses bases salifiables végétales.

Cependant on va voir que l'on ne doit pas encore considérer cette opinion comme étant complètement réfutée. En examinant les propriétés les plus générales de cette série de corps, Berzelius a émis, dans son Traité de Chimie, l'opinion que, de même que l'ammoniaque, ils ne pouvaient former des bases salifiables actives sans le concours de l'eau; que, d'après cela, ils ne pouvaient se combiner qu'à des oxacides hydratés, dont ils ne dégageaient pas l'eau; on en tire de plus la conclusion que ces bases doivent se combiner directement aux hydracides sans le concours de l'eau.

Le but de mon travail était de chercher à découvrir ces rapports. Je ne me suis pas occupé, pour le moment, de l'étude non moins intéressante des sels formés par les bases salifiables.

Dans le cas où les sels formés par les bases végétales contiendraient une certaine quantité d'eau nécessaire à leur composition, il serait impossible de déterminer de

la manière ordinaire le rapport de l'acide à la base, parce que cette eau ne pouvant être expulsée par la chaleur, serait considérée comme faisant partie de la base salifiable.

Je me suis servi de la méthode suivante pour déterminer le poids atomique des bases végétales.

On introduisit une certaine portion de la base salifiable anhydre dans une boule de verre, et l'on fit passer par-dessus du gaz hydrochlorique, préalablement desséché, en traversant un long tube de chlorure de calcium fondu. Les deux substances se combinèrent à l'instant avec dégagement de chaleur. Dès que la boule de verre fut refroidie, on y fit passer, pour chasser l'acide hydrochlorique en excès, un courant d'acide carbonique sec, jusqu'à ce qu'un tube de verre humecté de nitrate d'argent ne blanchissait plus, étant exposé à l'ouverture de la boule d'où sortait le gaz acide carbonique.

Pendant le passage de ce gaz, la boule de verre fut retournée continuellement et chauffée jusqu'à 100° pour favoriser l'expulsion du gaz acide hydrochlorique.

Or, il pouvait arriver qu'il se dégageât une certaine quantité d'eau pendant la combinaison de ces bases salifiables avec l'acide hydrochlorique anhydre, et qu'ainsi l'augmentation de poids ne donnât pas la proportion exacte de cet acide absorbé. D'après cette supposition, on devait obtenir, en précipitant par le nitrate d'argent l'hydrochlorate formé, une quantité de chlorure d'argent plus grande que n'en indiquait l'augmentation de poids due à l'absorption de l'acide hydrochlorique; mais, dans tous les essais qui ont été faits, le poids de chlorure d'argent obtenu correspondit exactement à

celui de l'acide hydrochlorique absorbé; de sorte que l'on peut en toute sécurité employer ce procédé pour déterminer les poids atomiques des bases.

Je dois encore faire remarquer que les matériaux, pour ces essais, m'ont été fournis par deux hommes des plus expérimentés pour ce qui concerne la préparation des bases salifiables végétales, MM. Merk de Darmstadt et Wittstock de Berlin (1).

M. Merk a fait un travail sur l'extraction et les réactions des bases végétales, qui lui valut une médaille d'encouragement de la Société de Pharmacie à Paris, qui avait proposé un prix pour cet objet.

Je prie ces deux messieurs d'agréer mes sincères remercîmens pour l'assistance qu'ils ont bien voulu me prêter dans mon travail.

Morphine.

La morphine que j'ai employée pour l'analyse m'a été livrée en partie par M. Merk et en partie par M. Wittstock; elle était en cristaux remarquablement purs et incolores, ne contenait pas de traces de narcotine, se dissolvait facilement dans la potasse caustique et produisait les réactions connues avec le chlorure de fer, etc.

Les deux espèces de morphine devinrent ternes et

---

(1) J'ai engagé M. Merk, pharmacien à Darmstadt, à entreprendre la préparation en grand des bases solidifiables végétales, et de tous les autres produits analogues. On peut être certain de les obtenir, chez cet homme habile, dans leur plus grand degré de pureté.

opaques à la chaleur et perdirent une certaine portion d'eau de cristallisation ; celle qui provenait de la morphine de M. Wittstock exhalait une forte odeur d'alcool.

Détermination de l'eau de cristallisation.

0,581 de morphine perdirent,	à	120°	0,034 d'eau.
0,445		»	0,024
0,437		»	0,029

100 parties de la morphine de M. Merk perdirent, d'après cela, 6,33 d'eau.

0,943 de morphine de M. Wittstock perdirent	0,063
0,590	0,036
0,588	0,038
1	0,065

100 p. de cette morphine contiennent d'après cela 6,95 d'eau.

Détermination de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

	0,365 gr. morphine produisirent ...	0,955 ac. carbon.
Ainsi	100 p. en produisirent	261,6
	0,680 gr. de morphine produisirent	1,780
	100 p.	261,8

0,365 de morphine de M. Wittstock donnèrent		0,221 d'eau.
0,680		0,415
0,553	de Merk	0,318
0,550		0,314

Détermination de l'azote.

1°. — 0,550 gr. de morphine anhydre dégagèrent,	à 0° et 28 p. b.	17,727 c. c. d'azote.
2°. — 0,421		15,00
3°. — 0,619		24,39

Si l'on calcule, d'après ces nombres, la composition de la morphine, en prenant pour base la proportion d'azote obtenue pour la plus grande quantité de la substance végétale, et la proportion d'eau que donne la morphine de M. Merk, on obtient, pour 100 parties :

Azote.....	4,995,
Carbone.....	72,340,
Hydrogène....	6,366,
Oxigène.....	16,299.
	100 parties.

Eau de cristallisation, 6,323.....	Hydrogène	0,7026
	Oxigène	5,6204
		6,3230

Détermination du poids atomique de la morphine.

0,600 gr. de morphine anhydre ont absorbé 0,076 gr. de gaz acide hydrochlorique sec. L'hydrochlorate de morphine formé était entièrement neutre, se dissolvait entièrement dans l'eau, et, décomposé par le nitrate d'argent, donna 0,298 de chlorure d'argent.

Si l'on calcule le poids atomique d'après la quantité d'acide hydrochlorique absorbé, on obtient le nombre 3640. Calculé d'après la quantité de chlore trouvée, il est de 3613.

L'analyse étant calculée d'après ce dernier chiffre, on obtient :

		Pour 100 p.
2 at. azote.....	177,036	4,92
34 — carbone.....	2598,858	72,20
36 — hydrogène.....	224,632	6,24
6 — oxigène.....	600	16,66
	3600,326	100,02

L'analyse de MM. Dumas et Pelletier donne un peu plus d'azote et d'hydrogène ; mais cette différence n'est pas très-sensible si on la calcule d'après le poids atomique que j'ai indiqué.

Il est facile de voir qu'on pourrait exprimer la composition de la morphine par une formule beaucoup plus élégante que celle que j'ai adoptée. Il suffirait pour cela de modifier le nombre atomique, la composition pour 100 parties n'en serait pas trop altérée ; mais je tenais trop à la faire coïncider avec le poids atomique pour l'exactitude duquel je citerai encore des preuves pour me permettre de faire servir mon analyse à exprimer une idée individuelle.

Des trois essais qui ont été faits pour déterminer la quantité d'azote, deux m'en ont donné un peu moins que l'analyse n'en indique ; ainsi, dans aucun cas, la proportion d'azote ne peut être aussi forte que celle trouvée par MM. Dumas et Pelletier.

On pourrait observer qu'il se pourrait que la quantité d'azote fût plus faible que je ne l'ai trouvée ; cela est tout-à-fait improbable, si l'on calcule d'après le poids atomistique de la morphine, car il peut bien se trouver dans la composition d'une substance azotée 2, 3 ou 4 atomes d'azote, mais jamais on n'en trouve moins d'un atome.

D'après l'analyse précitée, l'hydrogène de l'eau de cristallisation est à celui de la substance comme 1 : 9, et l'oxigène comme 1 : 3. Or, la morphine contenant 6 atomes d'oxigène, cette substance cristallisée doit contenir 2 atomes d'eau de cristallisation.

M. Pelletier a trouvé que 100 parties de morphine

neutralisent 12,465 d'acide sulfurique; d'après cela, le poids atomique de la morphine serait = 4020.

Mais le sulfate de morphine contenant, comme nous allons le voir, une certaine portion d'eau combinée chimiquement, le poids atomique doit nécessairement être plus faible que ce nombre.

Si on le calcule d'après la quantité d'eau que contient la morphine, en admettant que ce soient 2 atomes, on obtient le nombre 3554 qui s'accorde évidemment avec celui obtenu au moyen de l'hydrochlorate de morphine.

Examen du sulfate de morphine.

Le sulfate de morphine cristallisé, et desséché à l'air, étant chauffé à 120°, perd une certaine quantité d'eau, mais qu'il réabsorbe aussitôt qu'il se refroidit; aussi est-on forcé de peser ce sel dans un vase clos après l'avoir privé de cette eau.

1,079 gr. de sulfate de morphine desséché à l'air perdirent 0,104 gr. d'eau. Les 1,079 gr. donnèrent de plus 0,337 de sulfate de baryte, ce qui fait, pour 100 parties de sel cristallisé,

10,73 acide sulfurique,
9,64 eau.

On peut déterminer facilement la quantité d'eau que la chaleur ne dégage pas du sulfate de morphine, en brûlant une certaine portion de ce sel, et retranchant ensuite de la quantité d'eau obtenue celle qui avait été formée par l'oxidation de l'hydrogène.

0,593 gr. de sulfate de morphine brûlés avec l'oxide

de cuivre donnèrent 1,170 d'acide carbonique et 0,348 d'eau. Or, 100 parties de morphine produisant, ainsi que l'indique la détermination du carbone, 261,5 d'acide carbonique, les 1,170 d'acide carbonique trouvés correspondent ainsi à 0,447 de morphine. De plus, ces 0,447 gr. de morphine eussent dû produire par la combustion 0,2632 gr. d'eau; on en a obtenu 0,348. Il reste donc 0,0848 gr. pour l'eau combinée chimiquement et l'eau de cristallisation.

Les 0,0612 parties qui manquent pour faire 0,593 ne peuvent être que de l'acide sulfurique.

Si l'on calcule, d'après cette analyse, la composition pour 100, on aura :

75,38	de morphine,
14,30	d'eau,
10,32	d'acide sulfurique.
100 parties.	

Que l'on déduise de la quantité d'eau obtenue 9,64 gr. d'eau de cristallisation, qui se dégage par la chaleur, il restera 4,66 parties d'eau, chimiquement combinée, les deux quantités sont entre elles dans le rapport de 1 : 2.

Ainsi le sulfate de morphine est formé de

75,38	de morphine,
4,66	d'eau chimiquement combinée,
9,63	d'eau de cristallisation,
10,33	d'acide sulfurique.
100 parties.	

En calculant le poids de l'atome de morphine anhydre

d'après les quantités d'acide sulfurique et de morphine indiquées dans cette analyse, on obtient le nombre 36,59, et, d'après cela, 100 parties de morphine sèche saturent 13,66 d'acide sulfurique.

Mais en le calculant d'après la quantité d'acide sulfurique trouvée directement en précipitant le sulfate de morphine aqueux par le chlorure de barium, on obtient le nombre atomique 35,54, d'après lequel 100 parties de morphine neutralisent 14,11 d'acide sulfurique.

Ces rapports se rapprochent tellement de celui obtenu pour l'hydrochlorate de morphine, que l'on ne peut plus douter de l'exactitude de ce dernier.

Que l'on calcule la quantité d'eau que contient le sulfate de morphine d'après son poids atomique, en admettant celui de la morphine = 36,003, on obtiendra

22,18 d'eau chimiquement combinée,
45,85 d'eau de cristallisation,

et la composition théorique de ce sel sera :

1 at. morphine	3600,326	75,38
1 — acide sulfurique	501,165	10,49
2 — d'eau combinée	224,958	4,71
4 — d'eau de cristallisation	449,916	9,42
Sulfate de morphine cristallisé	4776,365	100,00

Strychnine.

La strychnine employée pour l'analyse a été préparée par M. Merk; elle était très-blanche, cristallisée en octaèdres réguliers et ne perdait rien de son poids par la chaleur.

1,000 gr. donnèrent	2,770 d'acide carbonique, et	0,600 d'eau.
1,000	2,760	0,606
1,000	2,760	0,604
Moyenne.	2,763	0,603

1,000 gr. produisirent, de plus, à 0° et 28 p. b., 45,9 c.c. d'azote. On obtient, d'après cela, pour 100 parties de strychnine :

5,81 d'azote,
76,43 de carbone,
6,70 d'hydrogène,
11,06 d'oxigène.

Détermination du poids atomistique de la strychnine.

0,426 parties de strychnine sèche absorbent 0,064 d'acide hydrochlorique; d'après cela, 100 parties se combinent avec 15,02 de ce gaz, et son poids atomique est 3034.

Que l'on calcule, d'après ce nombre, le résultat de l'analyse ci-dessus, on aura :

2 at. azote	177,036 p. 100	5,95
30 — de carbone	2293,110	77,10
32 — d'hydrogène	199,673	6,72
3 — d'oxigène	300	10,13
	2969,819	100 p.

Brucine.

La brucine avait été préparée par M. Merk; elle était très-blanche et en beaux cristaux.

0,510 gr. perdirent de 100 à 120°, 0,085 gr. d'eau; ainsi 100 p. en contiennent 20,23 p.

1,000 donnèrent	2,560 acide carbonique, et	0,600 d'eau.
1,060	2,720	0,636

1,000 gr. donnèrent à 0°, et 28 p. b., 40 c. c. d'azote.
0,100..... 133,04 c. c. d'acide carbonique et d'azote.

D'après la dernière analyse, en retranchant le volume du gaz acide carbonique du volume total, on n'obtient que 37,4 c. c. d'azote pour 100 parties de gaz.

Cette analyse donne, sur 100 parties :

5,07	d'azote,
70,88	de carbone,
6,66	d'hydrogène,
17,39	d'oxigène.
100	parties.

Détermination du poids atomique de la brucine.

0,850 de brucine sèche absorbent 0,111 de gaz acide hydrochlorique ; d'après cela, son poids atomique est de 3500. Pour s'assurer d'une manière certaine si la brucine employée était tout-à-fait privée d'eau de cristallisation, on décomposa par le nitrate d'argent l'hydrochlorate de brucine obtenu (qui se dissolvait dans l'eau sans laisser de résidu, comme tous les sels obtenus par le même moyen), et l'on en obtint 0,412 de chlorure d'argent, qui donnèrent le même poids atomique.

En calculant les résultats de l'analyse d'après le nombre atomique 3500, on obtient :

2 at. azote.....	177,036 p. o/o	5,14
32 — de carbone.....	2446,000	70,96
36 — d'hydrogène.....	224,632	6,50
6 — d'oxigène.....	600	17,40
	3447,668	100

L'eau de cristallisation de la brucine contient exactement autant d'oxigène que la substance, et 1 atome de brucine contient, d'après cela, 6 atomes d'eau.

Cinchonine.

La cinchonine employée pour l'analyse avait été préparée par M. Wittstock et était cristallisée en prismes transparens. Elle ne perdit rien de son poids par la chaleur; mais ses cristaux décrépitèrent selon toutes les directions.

1,000 gr. fournirent	2,786 acide carbonique, et	0,676 eau.
1,000.....	2,814.....	0,652

0,500 gr. fournirent à 0° et à la hauteur barométrique

de 28p.....	36,40 c. c. d'azote
0,500.....	34,35
0,500.....	34,3

Donc 0,100 parties donnent 7,00 c. c. d'azote.

Si l'on fait les calculs d'après les résultats ci-dessus, on obtient :

8,87	azote,
77,81	carbone,
7,37	hydrogène,
5,93	oxigène.
100,00	

Détermination du poids atomique de la cinchonine.

0,630 gr. de cinchonine sèche augmentent en poids de 0,143 gr. dans le gaz hydrochlorique; donc 100 p. de cinchonine se combinent avec 22,698 d'acide hydrochlorique et son poids atomique est 2005,1.

Si l'on rapporte à ce nombre les proportions ci-dessus, on a :

2 at. azote	177,036	9,11
20 — carbone	1528,750	78,67
22 — hydrogène	137,275	7,06
1 — oxigène	100,000	5,16
	1942,051	100,00

Quinine.

La quinine soumise à l'analyse avait été préparée par M. Merk ; elle était toute blanche ; néanmoins elle donnait une dissolution un peu jaunâtre quand on la chauffait avec un excès d'acide sulfurique.

J'ai fait cristalliser à plusieurs reprises le sulfate de quinine du commerce, puis j'ai décomposé la dissolution par le carbonate de baryte, ou bien à froid par de l'ammoniaque étendue, et séparé l'excès de baryte de la quinine par de l'alcool.

Le précipité blanc et à l'état de bouillie, qui avait été obtenu de la dissolution du sulfate par de l'ammoniaque étendue, se dissolvit parfaitement, à l'aide de la chaleur, dans la liqueur contenant un peu d'ammoniaque libre, et donna, par le refroidissement, de la quinine en aiguilles très-fines, brillantes et soyeuses, entièrement exemptes d'ammoniaque.

1,000 gr. de quinine bien séch. fourn.	2,724 acide carbonique.
0,600	1,637
0,370	1,014

Dans leur analyse de la quinine, MM. Dumas et Pelletier ont donné les détails de leurs recherches ; je ne puis m'empêcher d'en tirer parti en comparant leurs

résultats à ceux que j'ai obtenus par la méthode indiquée pour la détermination de l'acide carbonique.

De 0,100 gr. de quinine, ils ont obtenu 137,1 c.c. d'acide carbonique.

D'une quinine un peu moins blanche, 135,3.

Mais la première des analyses précitées donne, pour la même quantité, 137,59 c. c. d'acide carbonique.

La deuxième 137,88

La troisième 138,5

Je pense que cette comparaison suffit pour mettre hors de doute l'absorption complète de l'acide carbonique au moyen de l'appareil décrit.

1,000 gr. de quinine fourn. de plus	0,695 gr. d'eau.
0,600	0,405
0,370	0,250

0,100 de quinine fournirent, à 0° et à 28″ de baromètre, 143,514 d'acide carbonique et d'azote. Si on en déduit l'acide carbonique qui correspond au poids de la quinine, on obtient, pour 100 parties, 5,63 d'azote.

1,000 gr. fournirent à 0° et 28″ b.	67,4 c. c. d'azote.
1,000	64,8

Si l'on calcule la composition de la quinine d'après les nombres les plus élevés, on obtient :

8,11	azote,
75,76	carbone,
7,52	hydrogène,
8,61	oxigène.
100,00	

Détermination du poids atomique de la quinine.

0,580 gr.	de quinine augmentent en poids dans le gaz hydrochlorique de	0,140
0,711		0,171

D'après cela, 100 parties de quinine neutraliseraient 24,10 parties d'acide hydrochlorique. Mais la dissolution saline évaporée dans une cornue, donna une liqueur d'une réaction faiblement acide; ce qui prouve que le sel (sans doute à cause de la grande porosité de la quinine) avait retenu un peu de gaz hydrochlorique, résultat qu'on n'avait obtenu avec aucune des autres bases. Par cette raison, j'ai cherché à déterminer le rapport de l'acide sulfurique à la quinine par la combustion du sulfate.

0,500 gr.	de sulfate de quinine séché à 120° fournirent 1,175 gr. ac. carb.
0,560	1,318
1,060	2,493

D'après l'analyse de Baup, le sulfate de quinine sec contient 10 pour cent d'acide sulfurique. D'après la troisième détermination du carbone, 2,74 d'acide carbonique correspondent à 100 p. de quinine anhydre.

Si l'on calcule sa composition d'après ces données, on obtient :

85,83	quinine anhydre,
10,00	acide sulfurique,
4,17	eau.
100,00	

Le poids atomique qu'on en déduit est 4250. Mais comme ce sel de quinine est évidemment un sel basique, la moitié de ce nombre donne le véritable poids atomique 2145.

Rapportée à ce nombre, la quinine est formée de :

2 atomes	azote	177,036	8,62
20	carbone.....	1528,750	74,39
24	hydrogène.....	149,752	7,25
2	oxigène	200,000	9,74
		2055,538	100,00

L'oxigène de l'eau dans le sulfate est à celui de la quinine dans le rapport de 1 : 2. Dans le soi-disant sulfate acide 100 parties de quinine saturent par conséquent 23,53 d'acide sulfurique.

Considérations générales sur les analyses précédentes.

Lorsqu'on examine s'il existe une loi de composition à laquelle on puisse rapporter les résultats obtenus, on trouve, en comparant la quantité d'acide qui neutralise une certaine quantité d'une base végétale, que chaque atome d'acide se combine avec une certaine quantité de base qui contient exactement 2 atomes d'azote. Pour toutes les bases examinées, cette loi est sans exception ; il est certain que la vératrine et d'autres s'y conformeront également. La quinine et la cinchonine produisent des sels basiques qui contiennent deux fois autant de base que les sels neutres. On ne peut point, il est vrai, entendre ici par sel neutre celui qui n'altère pas les

couleurs bleues végétales ; car, dans ce sens restreint, aucun ne le serait, quoique la conséquence à laquelle nous sommes parvenus n'en éprouve aucun changement, même si l'on considère les sels basiques comme neutres et les autres comme acides.

Il semblerait donc, en effet, que les propriétés alcalines de ces corps soient liées essentiellement à la présence de l'azote que l'on peut y supposer, soit sous forme d'ammoniaque, soit sous celle de quelque autre combinaison encore inconnue.

Je considère cette dernière manière de voir, c'est-à-dire celle d'après laquelle l'azote n'est pas contenu dans ces corps sous forme d'ammoniaque, comme la plus probable. La manière dont ils se comportent avec l'acide nitrique semble l'appuyer. Cet acide décompose parfaitement la strychnine, la brucine, etc. ; mais, après la décomposition, la liqueur acide ne contient pas d'ammoniaque, ce qui devrait nécessairement avoir lieu, si en effet il y existait de l'ammoniaque toute formée.

On pourrait objecter ici qu'il y a des substances végétales qui, comme la caféine, contiennent une grande quantité d'azote sans pouvoir saturer des acides ; mais il est certain que la présence seule de l'azote ne peut être la seule cause de cette propriété, mais qu'elle dépend d'une combinaison particulière des élémens. Enfin, pour la caféine et d'autres substances végétales semblables, il est inutile de rechercher l'explication d'une propriété qu'elles ne possèdent pas.

On déduit d'ailleurs une autre loi encore des combinaisons des bases végétales ; cette loi, il est vrai, n'est constatée que pour les sels de morphine et de quinine,

et les rapproche beaucoup de l'ammoniaque : c'est que leurs combinaisons avec les acides oxigénés contiennent une certaine quantité d'eau qui n'est pas de cristallisation, parce qu'elle ne peut être éliminée par la chaleur seule.

Dans le sulfate de morphine et le sulfate basique de quinine, cette eau est beaucoup plus considérable que celle que pourrait retenir le sel ammoniacal formé avec l'azote de la substance. C'est un motif de plus pour ne point admettre d'ammoniaque dans les bases, mais un composé azoté dans lequel il est possible que l'hydrogène des hydracides produise un corps métallique semblable à celui qu'il produit avec l'ammoniaque.

La composition de la brucine, de la quinine, de la cinchonine, etc., fournit encore l'occasion de former une foule d'hypothèses ; mais je les crois encore trop précoces pour le domaine de la spéculation. Le champ que la chimie organique nous offre est encore trop peu connu et trop peu cultivé, malgré le vaste intérêt qu'il nous présente (1). Berzelius est encore ici le premier qui nous ait frayé le chemin. Par son travail sur l'acide racémique, il nous a ouvert une source précieuse de recherches qui auront pour la chimie organique des suites qu'on ne saurait encore apprécier.

La découverte de l'urée artificielle nous a d'ailleurs

---

(1) Je ne parle point ici des matières grasses, car cette partie de la chimie organique peut être considérée comme entièrement éclaircie et même épuisée, grâce aux travaux immenses de M. Chevreul ; mais quel chimiste se sentirait le courage de l'imiter ?

fait connaître un tout nouveau mode de combinaisons dans les élémens des corps organiques. Je considère ces deux découvertes comme le premier pas d'une chimie organique vraiment scientifique.

Narcotine.

La narcotine soumise à l'analyse avait été préparée en partie par M. Merk, en partie par M. Wittstock. Elle était complètement insoluble dans la potasse bouillante et en cristaux transparens à peine jaunâtres qui ne perdirent rien de leur poids par la chaleur.

1,000 gr. fournirent 2,350 gr. d'acide carbonique et 0,495 d'eau. Un second essai donna absolument le même résultat.

Quant à la quantité d'azote contenue dans la narcotine, je dois avouer qu'il me reste des doutes à cet égard; en effet, il y en a si peu que la moindre erreur d'observation change considérablement la proportion relative entre l'acide carbonique et l'azote.

J'ai obtenu de

(1)	1,000 gr. de narcotine à 0° et b. 28″	21 c. c. d'azote.
(2)	1,000	19
(3)	1,400	28,2

Cet azote est à l'acide carbonique (qui, pour 1gr.,000, est exprimé par 1187 c. c.):

(1) = 1 : 56
(2) = 1 : 59
(3) = 1 : 61

Il est probable que l'azote est au carbone dans le rap-

port de 1 : 60; je suis loin cependant de l'affirmer avec certitude.

Si l'on admet ce rapport, 100 parties de narcotine contiennent :

65,00	carbone,
2,51	azote,
5,50	hydrogène,
26,99	oxigène.

Colombine.

M. Wittstock a découvert récemment dans la racine du colombo une substance particulière qu'il regarde comme le principe actif de cette plante ; il a eu la bonté de m'en faire parvenir une petite quantité pour en faire l'analyse.

La colombine était cristallisée en petites aiguilles très-blanches, parmi lesquelles se trouvèrent mêlés quelques cristaux beaucoup plus gros. Ces derniers pouvant appartenir à une autre substance, je les ai chauffés légèrement avec de l'esprit-de-vin. Les plus petits cristaux se dissolvirent rapidement, tandis que les plus gros résistèrent à l'action du dissolvant. Après le refroidissement, on vit reparaître des cristaux du même aspect que les plus petits. La colombine ne contient pas d'azote.

0,500 gramm. fournirent 1,200 d'acide carbonique et 0,278 d'eau ; ce qui donne pour sa composition :

66,36	carbone,
6,17	hydrogène,
27,47	oxigène.
100,00	

On peut représenter la composition théorique par la formule suivante : $7C_7HO$.

Acide roccellique.

M. le docteur Heeren découvrit cette nouvelle substance, qui se rapproche des acides gras, dans la *Roccella tinctoria*; il en donna la description dans le journal de Schweigger-Seidel, t. 59, p. 347.

Je dois à sa complaisance la petite quantité qui fut employée à cette analyse.

0,500 p. d'acide roccellique fourn.	1,228 ac. carb., et	0,483 eau.
0,500	1,230	0,485

Ce qui donne pour 100 parties :

67,940	carbone,
10,756	hydrogène,
21,372	oxigène.

D'après l'analyse de plusieurs sels formés par cet acide, M. le docteur Heeren a trouvé le nombre 1882 pour son poids atomique. Si l'on rapporte les résultats ci-dessus à ce nombre, l'acide roccellique est composé

de	16 at. carb.	1222,992	67,05
	32 at. hydrog.	199,673	10,95
	4 at. oxig.	400,000	21,94
		1822,665	100,00

100 parties d'acide saturent, d'après l'analyse du roccellate de chaux, une quantité de base contenant 5,31

d'oxigène qui est avec l'oxigène de l'acide dans le rapport de 1 : 4.

On doit être surpris de voir que dans cette analyse la combustion de l'acide a fourni un peu moins d'hydrogène et un peu plus de carbone que la composition théorique n'en donne, tandis que, d'après la nature de l'analyse, on ne pouvait en attendre que le contraire; mais cette anomalie disparaît si l'on admet un atome de carbone de plus, ce que le poids atomique trouvé par l'analyse semble confirmer. Il est vrai que par là le poids atomique de l'acide roccellique devient plus grand que celui qu'on a trouvé, ce qui suppose encore que non-seulement il n'y ait eu aucune perte dans la détermination de la base des roccellates, mais encore qu'on ait obtenu au contraire davantage que le sel n'en contient réellement. L'acide se composerait alors de 17 carbone, 32 hydrogène et 4 oxigène, et son poids atomique deviendrait 1899.

Ayant eu à choisir ici entre deux résultats peu probables, j'ai donné la préférence à celui qui était le plus simple.

On peut considérer l'acide roccellique comme une combinaison de

$$4(C+2H)+O,$$

et 4 atomes de ce composé formeraient l'équivalent d'un atome d'un autre acide.

Pseudérythrine.

Par ses belles recherches sur quelques lichens avec lesquels on fait le tournesol, M. le docteur Heeren nous

a fait connaître plusieurs combinaisons très-intéressantes qui possèdent la propriété remarquable de se changer en divers composés nouveaux, soit par le carbonate d'ammoniaque sans le contact de l'air, soit par l'ammoniaque pure avec le contact de l'air.

Un des corps qui, d'après son opinion, est produit par la décomposition de l'érythrine au moyen de l'alcool, a reçu de lui le nom de pseudérythrine.

C'est en me communiquant une petite portion de ce corps qu'il me mit en état d'en faire l'analyse.

0,500 gr. fournirent 1,100 gr. d'acide carbonique et 0,285 d'eau, ce qui donne pour sa composition :

60,810	carbone,
6,334	hydrogène,
32,856	oxigène.
100,000	

Calculée d'après ce résultat, sa composition probable serait :

20 atomes	carbone	15,28750	61,5
25	hydrogène	1,55995	6,3
8	oxigène	8,00000	32,2
		24,84745	100,0

Acide caincique.

MM. Pelletier et Caventou ont découvert dans la racine cainca un acide particulier qui possède la singulière propriété de se changer par l'acide hydrochlo-

rique froid en une matière gélatineuse dépourvue de saveur.

La substance soumise à l'analyse avait été préparée par M. Merk : elle était cristallisée en aiguilles blanches très-déliées.

0,500 parties perdirent, à 100°, 0,045 d'eau; 0,459 gr. fournirent 0,955 d'acide carbonique et 0,310 d'eau; elle est donc composée de :

57,38	carbone,
7,48	hydrogène,
35,14	oxigène.
100,00	

Si l'on calcule le poids atomique de cet acide d'après la quantité d'eau qu'il renferme, en la prenant pour 1 atome, on obtient le nombre 10,863; l'analyse d'un caincate aurait vérifié l'exactitude de cette évaluation, mais la petite quantité que j'en possédais ne me permit de faire aucun autre essai.

Acide allantoïque.

On sait que cet acide se trouve dans le fluide allantoïque des vaches; c'est ce qui lui a valu son nom.

Il possède, comme l'acide urique, quelques propriétés générales des acides, sans se rapprocher par ses autres caractères de cette classe de composés.

M. C.-G. Gmelin a trouvé qu'il se dissolvait dans la potasse; mais on l'obtient de nouveau de la liqueur alcaline sans altération et privé de potasse. Il semble néanmoins avoir la propriété de saturer la chaux et l'ammoniaque, sans être toutefois neutralisé par cette der-

nière. L'action de cet acide sur les bases semble être analogue à celle des acides sur l'urée, qui, comme on sait, s'allie à plusieurs d'entre eux, sans être pour cela une base salifiable. M. Lassaigne a fait aussi quelques expériences sur cette substance qu'on nommerait avec plus de raison allantoïne, et l'a trouvée composée de

25,24	azote,
28,15	carbone,
14,50	hydrogène,
32,00	oxigène.

Il a fait voir également que 100 parties neutralisent 24 oxide de plomb et 25,2 baryte, donc plus de baryte que d'oxide de plomb; ce qui répugne à la théorie des équivalens.

Il m'a été impossible de me livrer à des recherches plus étendues sur cette substance à défaut d'une assez grande quantité.

Je dois à l'amitié de M. Gmelin le peu dont j'ai pu disposer et qu'il a eu la bonté de me communiquer pour en faire l'analyse. L'allantoïne était un peu colorée, mais elle devint d'une blancheur éclatante en la traitant par du charbon de bois en poudre.

Elle ne contient point d'eau de cristallisation.

0,550 gr. fournirent	0,634 gr. d'acide carb., et	0,193 d'eau.
0,480	0,545	0,170
0,150 gr. à 3° c. et	27",5 b. donnèrent	126 c. c. gaz.
0,130 gr. à 4° c. et	27 ,4 b.	108 —

Si l'on calcule l'acide carbonique en volume, on trouve que l'azote est à l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 2 $\frac{1}{2}$ ou de 2 : 5.

L'acide contient, d'après cela :

29,51	azote,
31,87	carbone,
3,89	hydrogène,
34,73	oxigène.

Sa composition théorique est exprimée par la formule suivante :

$$C^5 AZ^4 H^8 O^4$$

Il est digne de remarque que dans l'allantoïne l'azote et le carbone se trouvent dans le même rapport que dans l'acide urique.

Acide quinique.

MM. Henri (1) et Plisson ont fait de la préparation de l'acide quinique, des sels qu'il produit et de sa com-

---

(1) M. Henri fils indique dans le Journal de Pharmacie, mai 1831, p. 245, les procédés suivans pour séparer le chlorure de sodium ou de calcium du chlorure de magnesium :

« On évapore le mélange (du chlorure de magnesium et de sodium) jusqu'à siccité, puis on le calcine fortement; le résidu est composé de magnésie et de chlorure de sodium qui n'a pas été volatilisé. La magnésie, lavée et calcinée, indique par son poids la proportion de chlorure de magnesium. »

Ce procédé est évidemment fondé sur l'opinion fautive que le chlorure de magnesium est décomposé *entièrement* par la chaleur rouge.

position l'objet de leurs recherches (Journ. de Pharmacie, août 1829, p. 390). Ils annoncent que 100 parties de cet acide intéressant contiennent :

34,4320	carbone,
5,5602	hydrogène,
60,0078	oxigène,

et qu'il est composé de :

Il indique encore le procédé suivant :

« *Nota*. On pourrait opérer encore l'analyse de ce mélange par d'autres modes ; savoir : la précipitation du chlorure de magnesium dissous, au moyen du carbonate *neutre* d'ammoniaque ; puis l'évaporation à siccité du liquide filtré, et la calcination du résidu. »

Tout le monde sait que les sels de magnésie ne sont pas même précipités par le bicarbonate d'ammoniaque, et que le carbonate n'en précipite que la moitié de la magnésie.

Voici encore comment il sépare la magnésie de la chaux, supposée à l'état de carbonate :

« Traiter par un léger excès d'acide hydrochlorique, additionner un peu d'alcool, et filtrer ; la liqueur évaporée donne un résidu qui doit être fortement calciné. Il fournit alors, traité par l'eau alcoolique, d'une part la magnésie insoluble, et de l'autre le chlorure de calcium ! »

De tels résultats ne justifient pas le ton de supériorité que M. Henri s'est permis envers un jeune chimiste plein de connaissances et de modestie, qui doit faire son chemin, et qui avait rectifié une erreur dans un de ses ouvrages.

2 atomes de carbone,
4 hydrogène,
3 oxigène,

nombres d'après lesquels ils fixent son poids atomique à 477,83.

MM. Henri et Plisson ont examiné les combinaisons de l'acide quinique avec la magnésie, la chaux, la soude, la potasse, la baryte, le manganèse, le zinc, l'oxide de cuivre, l'oxide de plomb, l'oxide d'argent; ils ont déterminé la composition de ces sels par des expériences directes. La concordance de toutes ces analyses ne saurait être plus parfaite; cependant il n'y a aucun doute que toutes, à l'exception de celle du quinate de chaux, ont été calculées d'après leur soi-disant poids atomique. Le résidu de carbonate de chaux obtenu par la calcination du sel calcaire, a été calculé par eux comme *chaux pure*. On peut juger par là de la confiance que méritent ces analyses.

La composition des quinates trouvée par MM. Henri et Plisson donne le nombre 232,604 pour le poids atomique de l'acide. Si l'on prend ce nombre comme base de l'évaluation d'une composition théorique, on trouve :

10 atomes carbone,
20 hydrogène,
14 oxigène.

Quoique ces chimistes aient trouvé que l'acide quinique contient 14 fois plus d'oxigène que la base par laquelle il est neutralisé, ils furent néanmoins portés

par des motifs inconnus à n'y admettre que 3 atomes d'oxigène.

On doit en effet s'étonner autant de la profonde ignorance des lois des proportions définies qui ressort de cet ouvrage que de l'application fautive et des abus inconcevables qui en ont été faits. Pour l'analyse de l'acide quinique, MM. Henri et Plisson ont suivi une nouvelle méthode qu'ils ont récemment décrite (Journ. de Pharm., 1830, p. 245). Cette méthode est réellement nouvelle, car elle donne des résultats si extraordinaires que, d'après l'ancienne, on obtient tout juste 12 pour cent d'acide carbonique de plus qu'ils n'en ont trouvé; mais je m'abstiens de porter un jugement sur son mérite.

Ayant pu me procurer une petite quantité de quinate de chaux pur, je me vis en état de répéter les expériences de MM. Henri et Plisson sur la composition de l'acide quinique.

Le quinate de chaux contient une quantité notable d'eau de cristallisation qui a été négligée par MM. Henri et Plisson. A une chaleur subite, il fond et se boursouffle; par un échauffement plus lent de 100° à 120°, les cristaux s'effleurissent sans se déformer.

2,000 gr. ont perdu, de 100° à 120°, 0,564 d'eau; donc 100 parties de sel calcaire renferment 28,2 d'eau.

0,937 de quinate de chaux anhydre fournirent, par la calcination, 0,206 de carbonate de chaux. Ce résidu fut humecté à plusieurs reprises avec du carbonate d'ammoniaque et légèrement calciné; mais par cette opération, il n'augmenta pas de poids.

Le poids atomique de l'acide quinique déduit de ce

résultat est 252,06, et 100 parties de quinate de chaux se composent de : 87,6094 acide,
12,3906 base.

En cristaux, il est composé de :

62,93 acide,
8,87 chaux,
28,20 eau.

0,340 p. de quinate de chaux anhydre fournirent 165 d'eau.

0,95 gr. de quinate de chaux anhydre fournirent, à 0° et 28″ b., 66,1 c.c. de gaz.

1,436 de sel calcaire anhydre = 1,2582 acide, fournirent 1,965 gr. d'acide carbonique et 0,690 d'eau.

Comme il était incertain que le carbonate de chaux qui reste après la combustion du sel calcaire ne laissât pas échapper une portion de son acide carbonique par sa calcination avec de l'oxide de cuivre, ce qui a lieu pour le carbonate de potasse, je voulus m'assurer de ce fait par une expérience directe. Mais le carbonate de chaux pur, calciné le plus fortement possible dans un tube de combustion avec de l'oxide de cuivre, n'abandonna pas la moindre trace d'acide carbonique. Par conséquent on peut, sans commettre d'erreur, évaluer la chaux qui reste après ces analyses comme carbonate de chaux.

Dans la deuxième analyse, 0,139 gr. d'acide carbonique restent en combinaison avec la chaux ; et ce nombre est à 1,965 gr. d'acide carbonique exactement comme 1 : 14 ; de sorte qu'en additionnant les deux, l'acide doit contenir 15 atomes de carbone.

L'acide quinique contient donc, sur 100,

I.	II.	
46,157	46,23	carbone,
6,111	6,09	hydrogène,
47,732	47,68	oxigène.

Si l'on rapporte cette analyse à 252,06, poids atomique de l'acide, on obtient pour les élémens les proportions suivantes :

15	atomes carbone	11,5656	46,12
24	hydrogène	1,4975	5,82
12	oxigène	12,0000	47,89
		25,0631	100,00

Le quinate de chaux contient 10 atomes d'eau.

Pour prévenir toute objection, il eût été nécessaire d'analyser encore un autre quinate à côté du quinate de chaux, mais la petite quantité que j'en possédais ne me permit aucune autre expérience. J'ai essayé d'ailleurs de soumettre à l'analyse le quinate basique de plomb, le seul quinate qui soit insoluble. On prépare ce sel, d'après MM. Pelletier et Caventou et d'après MM. Henri et Plisson, en traitant un quinate soluble par le sous-acétate de plomb. Cependant on peut mêler ces deux sels sans obtenir de précipité. Mais si l'on ajoute ensuite de l'ammoniaque, d'abondans flocons blancs se déposent et se changent au bout de quelques jours en petites lames brillantes.

Pendant la décomposition de ce sel par l'acide sulfurique, on remarqua une légère effervescence, ce qui prouve qu'il s'était formé un peu de carbonate de plomb

pendant les lavages, ce qui devait nécessairement rendre les résultats fautifs.

J'obtins cependant 0,848 gr. de sulfate de plomb de 0,862 de quinate basique de plomb.

Quant à la différence extraordinaire qui existe entre l'analyse de MM. Henri et Plisson et la mienne, par rapport à la quantité de carbone, on pourrait objecter comme cause que le quinate de chaux est un sel anhydre, tandis que l'acide quinique renferme sans doute de l'eau de cristallisation. Mais on a trouvé plus d'hydrogène dans l'analyse du quinate qu'ils n'en admettent dans l'acide; cette différence s'élève jusqu'à $\frac{1}{2}$ pour cent, ce qui supposerait que le quinate de chaux soumis à la deuxième analyse ou que l'oxide de cuivre retenaient encore 0,062 gr. d'eau, ce qui ne paraît nullement probable.

Mais, admettant même une telle inexactitude, la quantité d'hydrogène dans le quinate de chaux n'en deviendra pas moindre que dans l'acide quinique.

Quant à la pureté du sel qui a été employé à mon travail, il me suffira de dire que MM. Henri et Plisson l'ont préparé eux-mêmes.

Sulfate neutre d'hydrogène carboné.

M. Sérullas a décrit, sous ce nom, un composé connu depuis long-temps, produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et dont il a le premier découvert la véritable nature.

La théorie de l'éthérification repose en partie sur la composition de l'acide sulfovinique, composition qui, d'après les vues de M. Sérullas, est intimement liée

à celle du sulfate neutre d'hydrogène carboné, ou de l'huile douce de vin combinée à l'acide sulfurique.

C'est uniquement dans le but d'essayer une méthode plus simple de décomposer les fluides peu volatils que j'ai fixé mon choix sur cette substance. Elle fut préparée, d'après la méthode de M. Sérullas, avec de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique. Le produit de la distillation était un liquide oléagineux, plus pesant que l'eau et parfaitement incolore et limpide.

Il fut lavé avec un peu d'eau froide à 0° et puis abandonné pendant quelques jours sous le récipient de la machine pneumatique avec de l'acide sulfurique. Après cela, il fut encore mis en contact pendant quelque temps avec du chlorure de calcium fondu.

Ce liquide possédait toutes les propriétés dont M. Sérullas a fait mention ; il était absolument sans action sur les couleurs bleues végétales ; mais je n'ai pas remarqué que sa couleur devenait verte sous le récipient de la machine pneumatique.

Toutefois il différait essentiellement de la substance décrite par M. Sérullas en ce qu'il ne produisait point d'huile de vin privée d'acide sulfurique en le chauffant avec de l'eau.

10 à 12 gr. de liquide furent chauffés avec une dissolution de potasse caustique ; l'huile se troubla et devint blanche et opaque ; mais il ne s'en forma point d'autre dont le poids spécifique fût moindre. Lorsqu'on eût séparé toute la liqueur alcaline par le lavage, on remarqua qu'en y versant de l'eau, celle-ci redevint acide par la chaleur. On la chauffa de nouveau avec beaucoup d'eau dans une cornue, et, par une ébullition prolongée, elle

disparut entièrement sans qu'une autre huile plus légère que l'eau soit venue nager à sa surface. On remarqua cependant dans le récipient quelques gouttes d'une huile limpide qui surnageait sur l'eau, mais dont la quantité était trop faible pour pouvoir être recueillie. Ces gouttes se figèrent entièrement à 0° en une masse blanche et cristalline. La liqueur distillée possédait une odeur particulière qui avait quelque chose de celle de l'éther.

Je suis d'ailleurs fort éloigné d'attacher plus d'importance à cette observation qu'elle n'en mérite; mon intention n'était nullement de discuter cette question.

Pour l'analyse, on introduisit le sulfate neutre d'hydrogène carboné goutte à goutte et par couches avec de l'oxide de cuivre dans un tube de verre de 18 pouces de long sur 6 lig. d'ouverture.

Le tube fut rempli de cette manière sur une longueur d'environ 9-10 pouces, puis on y ajouta encore une couche de 6-7 pouces d'oxide de cuivre pur. L'oxide était fraîchement calciné, et fut introduit dans le tube sans avoir été broyé. Le tube de combustion fut alors adapté à l'appareil décrit, et l'on procéda à l'opération de la manière connue.

Il est aisé de voir que cette méthode n'est applicable qu'aux liquides peu volatils, où l'on n'a point à craindre de pertes pendant la pesée par la vaporisation à l'air; on peut du reste l'employer avec avantage pour les huiles essentielles.

Ordinairement on renferme ces substances dans de petites ampoules de verre qu'on introduit couche par couche avec de l'oxide de cuivre, dans le tube de combustion. De cette manière, la combustion parfaite des

substances très-riches en carbone devient impossible; car au moment où une petite ampoule éclate par l'action trop peu ménagée de la chaleur, le dégagement du gaz devient si violent qu'une quantité notable de la substance est entraînée sous forme d'une vapeur blanche et épaisse.

On n'a pas à craindre cet inconvénient de l'emploi des ampoules de verre, lorsqu'on brûle des substances volatiles qui contiennent peu de carbone, comme l'alcool, etc.; et l'on peut l'éviter entièrement pour les autres par la méthode indiquée, si l'on conduit le feu avec lenteur.

1,730 gr. d'huile de vin sulfatée ont fourni 2,078 gr. d'acide carbonique et 0,940 d'eau.

Si l'on calcule cette analyse en déterminant la quantité d'hydrogène nécessaire pour transformer le carbone obtenu en gaz oléfiant, et mettant l'excès d'hydrogène sur le compte de l'eau, on obtient, pour 100 parties :

33,180	carbone	gaz oléfiant,
5,418	hydrogène	
5,788	eau,	
55,614	acide sulfurique.	

Mais ces proportions correspondent exactement à la composition de :

8 atomes	hydrogène carboné,
2	acide sulfurique,
1	eau,

c'est-à-dire à celle que M. Sérullas a trouvée.

Lettre *de M.* Dumas *à M.* Gay-Lussac, *sur les Procédés de l'analyse organique.*

La lecture du Mémoire de M. Liebig, que vous avez bien voulu me communiquer, m'a fait naître quelques réflexions que vous trouverez peut-être utiles aux lecteurs des *Annales*, en ce qu'elles se rapportent à un procédé d'analyse destiné sans aucun doute à changer, sous peu de temps, l'état de la chimie organique.

A l'époque déjà fort éloignée, si le temps se mesure aux progrès de la science, où nous fîmes, M. Pelletier et moi, l'analyse des alcalis organiques, nous avions à vaincre plusieurs genres de difficultés. Les unes se rapportaient à la méthode même d'analyse, les autres concernaient la purification des substances que nous voulions analyser. Nous avons mis tant de soin à ce travail, que nous devions regarder les résultats qu'il renferme comme étant assez près de la vérité; mais nous pensions toutefois, que les erreurs devaient se rapporter, s'il y en avait, bien plutôt à la plus ou moins grande pureté des matières, qu'à la méthode d'analyse elle-même. Le travail de M. Liebig n'a pas changé ma conviction à cet égard. Je ne veux pas dire par là que, si j'avais de telles analyses à faire aujourd'hui, je me servirais du procédé que nous avions employé autrefois; je veux seulement établir que cette ancienne méthode pouvait conduire à la vérité. La comparaison suivante entre les résultats de M. Liebig et les nôtres le démontre suffisamment.

	MORPHINE.		CINCHONINE.		QUININE.	
	P. et D.	Liebig.	P. et D.	Liebig.	P. et D.	Liebig.
Carbone . . .	72,02	72,34	76,97	77,81	75,02	75,76
Azote	5,53	4,99	9,02	8,87	8,45	8,11
Hydrogène. .	7,01	6,36	6,22	7,37	6,66	7,52
Oxigène . . .	14,84	16,31	7,79	5,93	10,43	8,61
	99,40	100,00	100,00	99,98	100,56	100,00

Il est évident que toute formule atomique applicable aux résultats de M. Liebig se trouverait aussi d'accord avec les nôtres. On trouve de plus grandes différences, et même des différences inexplicables, en ce qui concerne la strychnine, la brucine et la narcotine entre les chiffres de M. Liebig et les nôtres. Si ces différences ne concernaient que l'azote, nous passerions condamnation; mais elles se retrouvent sur le carbone, et il faut que les matières analysées ne soient pas les mêmes, car ni l'un ni l'autre n'a pu commettre une erreur si facile à éviter. Des recherches ultérieures peuvent seules prononcer à ce sujet. Je rappellerai seulement, que toutes les matières que nous avons analysées avaient été préparées en grand et par nous-mêmes.

Je reviens maintenant aux procédés analytiques en général, dont vous avez si bien établi les bases avec M. Thenard, et sur lesquels on a tant divagué depuis peu de temps.

Quand il s'agit d'une matière non azotée, c'est, il me semble, l'opération la plus simple qu'une analyse organique. Je n'ai rencontré qu'une seule difficulté, c'est celle que présentent l'indigo, la gomme, l'ulmine et quelques substances fort peu nombreuses. Elles se brûlent incomplétement quand le mélange n'est pas très-

intime, et qu'on ne chauffe pas plus fortement qu'à l'ordinaire. Un ou deux essais suffisent pour reconnaître cette classe de corps, et alors il faut, pour éviter toute erreur, faire un mélange très-intime, et porter le tube au rouge après l'avoir garni d'une feuille de clinquant.

Les matières très-volatiles sont toujours faciles à analyser, en les enfermant dans une petite ampoule *ouverte*.

Il est aisé de s'assurer, en laissant l'ampoule sur la balance, qu'elle n'éprouve aucune perte pendant le temps nécessaire pour l'introduire dans le tube. Il faut toutefois prendre quelques précautions. Le tube étant prêt, on pèse l'ampoule, et on la fait glisser au fond du tube, la pointe tournée vers le fond. On y verse un peu d'oxide de cuivre. Par-dessus on met une couche de verre sec, entremêlé d'un peu d'oxide de cuivre; enfin on ajoute une quantité convenable d'oxide de cuivre entremêlé de verre. Le verre m'a toujours paru indispensable pour régulariser la marche du gaz ou de la vapeur; quand on n'en met pas, la vapeur se fraie une route, et sa combustion est alors toujours imparfaite. L'oxide de cuivre que je place autour de l'ampoule sert à brûler la portion de vapeur qui, à la fin de l'expérience, forme l'atmosphère de cette partie du tube.

Les matières peu volatiles s'analysent aussi très-bien par le moyen suivant : On prend un bout de tube fermé, dans lequel on pèse la matière qui doit en occuper le quart. On y verse un peu d'oxide de cuivre, et on l'introduit dans le grand tube. On ajoute ensuite de l'oxide de cuivre comme à l'ordinaire. L'oxide de cuivre du

petit tube sert à brûler le résidu qu'aurait pu laisser la distillation de la matière (1).

L'appareil que vous avez fait connaître conjointement avec M. Liebig ne laisse pas la moindre chance d'erreur dans la détermination du carbone. Il suffit d'observer les précautions usitées en général, pour toute mesure de gaz.

En ce qui concerne l'hydrogène, on connaît aujourd'hui plusieurs méthodes qui me paraissent toutes également susceptibles de fournir des résultats exacts. Mettons de côté les substances volatiles ; comme l'oxide de cuivre est séparé de l'ampoule ou du tube qui les contient par une couche de verre sec, rien n'empêche de se servir d'oxide de cuivre chaud, et par conséquent sec. Il n'y a donc jamais d'erreur sur ces sortes de matières.

Pour les matières fixes, l'eau hygrométrique de l'oxide de cuivre causerait de notables erreurs, mais on peut les éviter :

1°. *En déterminant sa quantité.* Pour cela, il suffit d'en chauffer une centaine de grammes dans un petit ballon jusqu'au rouge naissant. Quand le ballon en se refroidissant est parvenu vers 100°, on le met sous une cloche, à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfu-

---

(1) C'est par ce procédé que nous avions fait dans le temps l'analyse de l'huile douce du vin. Elle était très-exacte, mais par inadvertance on calcula le carbone comme si le gaz eût été mesuré sec, tandis qu'il était saturé de vapeur. Nos analyses des sulfovinates ne présentent pas cette erreur.

rique, afin que l'oxide ne puisse absorber que de l'air sec. Enfin, quand il est froid, on le bouche et on le pèse.

2°. *En désoxidant le résidu de la combustion.* Dans ce procédé, on détermine la quantité d'hydrogène nécessaire pour réduire l'oxide employé; on détermine ensuite la quantité du même gaz que le résidu de la combustion peut absorber. C'est la méthode que MM. Henry et Plisson viennent d'appliquer à l'analyse des alcalis organiques, et en particulier à celle de la quinine dont ils donnent les calculs détaillés. Comment ces messieurs ne se sont-ils pas souvenus que cette méthode est longuement décrite, longuement discutée dans notre Mémoire sur les alcalis organiques, et que, pour en montrer une application, nous avions aussi choisi la quinine, dès l'année 1823?

Cette méthode est bonne; tous les chimistes le conçoivent.

3°. *En oxidant le résidu de la combustion.* J'avais essayé il y a long-temps pour cela le chlorate de potasse; mais il est facile de s'assurer que sa décomposition donne des quantités de gaz qui varient, à chaque essai, de quelques centimètres cubes. Il vaut mieux avoir recours à l'oxigène gazeux, et faire usage de deux gazomètres, comme l'a indiqué M. Sérullas. J'ai analysé beaucoup de substances par ce moyen, qui m'a toujours paru excellent.

C'est à son aide que je me suis assuré, par exemple, que l'acide benzoïque ne contient pas d'hydrogène en excès. C'est par ce même moyen que j'avais analysé

l'esprit pyro-acétique. Les résultats de M. Matteuci sur ce corps ne laissent rien à désirer (1).

4°. *En privant l'appareil de toute eau hygrométrique.* Il y a pour cela deux méthodes également sûres. La première est celle que vous avez indiquée ; elle consiste à faire le vide dans l'appareil monté, et à le mettre en communication avec une cloche qui renferme une capsule d'acide sulfurique. La seconde est celle que j'emploie moi-même. Elle consiste à chauffer le tube à 100°, et à y faire passer un courant d'acide carbonique ou d'air sec. En les comparant, on ne trouve pas de différence dans les résultats.

Toutes ces méthodes méritent une égale confiance, et c'est en cela que la chimie organique peut compter sur de rapides progrès ; car les chimistes, n'étant plus arrêtés par les difficultés de l'analyse élémentaire, sa-

---

(1) Cette analyse de l'esprit pyro-acétique, celle de l'acide acétique, d'un grand nombre d'acétates, de la liqueur fumante de Cadet, de la liqueur des Hollandais, du produit de l'action du chlore sur l'acide acétique, et même de nouvelles analyses de l'éther acétique, qui confirment nos anciennes, ont été faites à l'occasion d'un travail comparatif entre l'acide acétique et l'acide sulfovinique, entre l'esprit pyro-acétique et le sulfate neutre d'hydrogène carboné, etc.

L'annonce de ce travail, fera voir à M. Robiquet que je suis loin de répudier les idées que j'ai émises. Je n'attendrai même pas qu'il soit terminé, pour montrer comment il se fait que l'isomérie qu'il leur oppose, ait été présentée dans mes cours comme une classe de phénomènes qui semble arriver tout exprès pour en offrir la confirmation.

chant d'ailleurs qu'ils peuvent se confier dans ses résultats, pourront se livrer à des recherches d'un ordre plus délicat, celles qui ont pour objet de démêler le mode d'union des élémens eux-mêmes. Leur nature et leur quantité étant connues, c'est à ce genre de notions qu'il convient de s'appliquer maintenant.

Les matières azotées présentent plus de difficulté. Le Mémoire de M. Liebig sera remarqué sous ce rapport, car il a nettement posé la question; mais un examen attentif de sa méthode montrera, peut-être, qu'il l'a résolue d'une manière qui laisse encore désirer. On va voir quels sont les procédés que j'emploie moi-même, et à l'aide desquels cette analyse peut se faire avec certitude.

Les chimistes qui se trouvent dans le cas d'analyser une matière azotée rencontreront toujours quelques difficultés; elles tiennent à des causes délicates que vous avez déjà signalées en partie.

Je persiste à indiquer la nécessité de recueillir la totalité du gaz, pour déterminer le rapport de l'azote à l'acide carbonique. J'ai remarqué trop souvent que sa composition peut varier, pour ne pas avoir, à ce sujet, une conviction complète. A l'époque déjà un peu ancienne où j'ai analysé l'indigo, je fus frappé de cette circonstance. Plus tard, je l'ai retrouvée dans des analyses du gluten et de diverses substances animales, comme la gélatine, la fibrine, etc. C'est un fait dont j'ignore la cause. L'imperfection du mélange et le partage inégal des produits qui se distillent à la première application du feu peuvent y contribuer pour beaucoup.

La formation des oxides d'azote a été souvent indiquée comme une entrave à ce genre d'analyse. Je l'évite

toujours par le moyen suivant : Je prends du cuivre provenant de la réduction de l'oxide de cuivre par l'hydrogène, et j'en mets vers le haut du tube, dans une longueur de 2 pouces. Cette partie du tube est toujours revêtue de clinquant, et je la maintiens au rouge sombre pendant toute la durée de l'opération. Le moyen le meilleur pour s'assurer qu'une analyse est bonne sous ce rapport, consiste à essayer l'eau condensée avec un papier de tournesol. Quand elle est acide, il faut rejeter les résultats.

En faisant cette épreuve, on observe souvent que l'eau est alcaline. Ce phénomène tient à la production de l'ammoniaque. Il est des substances pour lesquelles on n'en évite la formation qu'en mêlant l'oxide de cuivre avec de la tournure de cuivre grillée et couverte d'oxide. Les gaz se divisent alors à l'infini dans cette masse, et rien n'échappe à la combustion. C'est par le même moyen qu'on parvient à éviter la production du gaz oxide de carbone, ou celle du gaz hydrogène carboné. Il y a quelques années, dans une conversation où nous examinions les avantages et les inconvéniens du procédé d'analyse qui m'occupe, M. de Saussure m'assura qu'il avait vu souvent des quantités notables de ces gaz mêlées au gaz carbonique. Si j'avais eu besoin d'une confirmation à cet égard, je l'aurais trouvée dans l'analyse de la liqueur des Hollandais, que j'ai faite l'année dernière. Ce n'est qu'après dix ou douze essais infructueux que je pus arriver à une combustion parfaite.

Il est donc bien démontré pour moi que cette inégale combustibilité peut créer des causes d'erreur relativement aux matières azotées, en fournissant des gaz que

la potasse n'absorbe pas. On n'a rien à craindre de semblable, quand on prend la précaution d'employer de la tournure de cuivre oxidée pour diviser l'oxide superposé au mélange, et que d'ailleurs on élève suffisamment la température. Je dis suffisamment, car, je le répète, pour certaines matières il faut chauffer jusqu'au point de ramollir le verre, qui alors doit être revêtu de clinquant; pour d'autres, une température plus basse suffit.

Les circonstances dans lesquelles on est assuré de transformer toute matière azotée en eau, acide carbonique et azote, étant connues, il reste à examiner les méthodes par lesquelles on peut apprécier exactement la quantité de chacune de ces matières.

Voici celle que j'emploie quand la quantité d'azote est telle que son volume soit égal au tiers ou au quart de l'acide carbonique.

La matière est mélangée d'oxide de cuivre comme à l'ordinaire. Par-dessus se trouve de l'oxide de cuivre entremêlé de tournure de cuivre; par-dessus enfin du cuivre réduit par l'hydrogène. Je fais rendre les gaz dans votre appareil, et j'en apprécie le volume. J'exécute une seconde opération semblable, mais en mettant un petit tube rempli de potasse poreuse dans le haut du tube à combustion, et quelques fragmens de la même matière dans la cloche à gaz. L'excès de volume étant dû alors à l'azote seul, j'ai ainsi la quantité d'azote, et par différence je trouve l'acide carbonique de l'opération précédente.

En général, quand il s'agit de mesurer l'azote seul, je me sers d'une cloche plus étroite.

Cette méthode ne peut jamais donner un excès d'azote

quand la combustion est bien faite ; elle tend plutôt à donner moins d'azote qu'il n'y en a, à cause de la portion d'oxigène appartenant à l'air du tube qui se combine avec le cuivre métallique. Cette cause d'erreur est sans influence quand la matière est suffisamment riche en azote.

L'azote et le carbone étant connus, je dose l'hydrogène à l'état d'eau, en observant les précautions indiquées plus haut. On peut aussi réoxider le résidu, mais alors il faut modifier les dispositions indiquées. La matière doit être mêlée d'oxide de cuivre ; par-dessus on met de l'oxide de cuivre et du verre, par-dessus enfin une quantité déterminée de cuivre réduit par l'hydrogène, et mêlé de porcelaine en poudre grossière. L'opération terminée, on réoxide le tout, et on tient compte de la quantité de cuivre employée.

Pour préparer le cuivre dont je me sers ici, je mélange de l'oxide de cuivre avec dix fois son poids de porcelaine en poudre. Je réduis cet oxide par l'hydrogène, et je le conserve dans un flacon à l'émeri. Comme il peut s'en oxider un peu par le contact de l'air, on détermine la quantité d'oxigène qu'il absorbe lui-même en le chauffant dans ce gaz, ou plus simplement en l'oxidant par l'acide nitrique et chauffant au rouge, pour décomposer le nitrate formé.

Quand il s'agit de substances peu azotées, comme les bases végétales, ces procédés pourraient être regardés comme insuffisans à l'égard de l'azote. Mais en réfléchissant que la portion d'oxigène absorbée est à peu près constante, on voit qu'il suffit d'augmenter la dose de matière jusqu'à ce qu'elle fournisse autant d'azote que l'on en

retire de l'une des substances qui peuvent s'analyser exactement par les moyens ordinaires. J'ai essayé plusieurs fois de fixer ces proportions, et voici la règle que j'ai adoptée. Dans une combustion opérée comme à l'ordinaire, il disparaît, terme moyen, un demi-centimètre cube d'oxigène, et j'admets que le maximum peut aller jusqu'à un centimètre cube. J'opère la décomposition sur une quantité de matière telle qu'il puisse en résulter trente centimètres cubes d'azote. L'erreur se trouve alors atténuée au point de donner des résultats que l'on peut regarder comme exacts, puisqu'elle varie de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{60}$ de la quantité totale d'azote.

Vous voyez, Monsieur, que c'est une simple modification apportée au jeu de votre appareil. Elle est de nature à le rendre applicable à tous les cas qui peuvent se présenter dans l'analyse des matières azotées. Les devoirs que j'ai à remplir m'ont empêché de terminer cet hiver des recherches sur quelques substances azotées qui ont nécessité l'emploi de ces dispositions. Mais j'en ferai connaître sous peu les résultats.

Si je ne me fais pas d'illusion sur le procédé de M. Liebig, le mien sera préféré par les chimistes. En effet, M. Liebig détermine le carbone sur une grande échelle, avec le plus grand soin, puis il dose ensemble l'acide carbonique et l'azote sur de petites quantités de matière. Les erreurs de mesure, les inexactitudes de l'expérience se portent toutes sur l'*azote*.

Dans le mien, l'azote est dosé seul sur une grande échelle; l'ensemble de l'acide carbonique et de l'azote se dose comme à l'ordinaire, et par suite les erreurs retombent toutes sur le *carbone*. Mais comme la quantité

de carbone est très-grande relativement à celle de l'azote, ces erreurs sont sans influence à son égard.

Quand il s'agit de vérifier si une matière est azotée ou non, je crois que l'on peut obtenir un résultat certain en faisant le vide dans le tube, comme vous l'avez indiqué, ou bien en le remplissant d'acide carbonique pur, ainsi que nous l'avons fait, M. Pelletier et moi.

Permettez-moi, Monsieur, de rappeler encore à l'attention des chimistes des procédés fort différens de ceux-ci, bien plus rarement applicables, mais d'un emploi fort utile comme moyens de contre-épreuve.

Quand une matière azotée peut s'unir à l'ammoniaque, il est évident que l'azote de la matière et celui de l'ammoniaque devront se trouver en rapport simple. L'analyse du composé servira donc à rectifier celle de la matière elle-même.

Quand une matière azotée est alcaline, il faut analyser son nitrate. Là encore, on doit trouver un rapport simple entre l'azote de la matière et celui de l'acide. C'est après avoir soumis à cette épreuve du nitrate de quinine et du nitrate de cinchonine que j'avais sous la main, que je me suis cru en droit de prendre la défense des analyses de ces bases, dans mon Mémoire sur l'oxamide. Par le fait, nous sommes d'accord avec M. Liebig sur leur composition.

Quand une matière azotée est neutre, ces moyens ne sont plus applicables ; mais alors, comme je l'ai établi pour l'oxamide et l'urée, presque toujours l'azote s'en dégage tout entier sous l'influence de la potasse à l'état d'ammoniaque. Ce moyen est d'une précision parfaite,

soit que l'on mesure l'ammoniaque à l'état gazeux, soit qu'on le reçoive dans de l'eau saturée de chlore pour le ramener à l'état d'azote (1). Cette dernière méthode doit

---

(1) Mon Mémoire sur l'oxamide, où les réactions des alcalis et des acides sur les matières animales neutres sont clairement établies, a précédé de plusieurs mois la lecture du Mémoire de MM. Henri et Plisson sur l'asparagine. Je prends cette occasion de témoigner que j'ai vu avec peine ces Messieurs s'approprier des idées qui auraient dû difficilement se présenter à leur esprit, s'ils n'avaient pas pris mon Mémoire pour guide, car leurs analyses de l'asparagine et de l'acide aspartique ne s'accordent pas avec les conséquences générales qu'ils en tirent.

Les matières azotées soumises à l'action de l'eau, des bases fortes et des acides, peuvent se transformer en ammoniaque et en acides particuliers; cette modification s'opère presque toujours avec le concours d'une certaine quantité d'eau qui se décompose. Tels sont, en résumé, les principes bien établis maintenant que je vais essayer de restituer à leurs véritables inventeurs.

1°. Le dégagement d'ammoniaque qui s'observe quand on traite les matières animales par la potasse, est un fait très-important, dont la première observation ne remonte pas si haut qu'on pourrait le croire, car elle est due à Fourcroy.

2°. La production des acides qui accompagne celle de l'ammoniaque, est un second fait non moins important; elle a été aperçue et annoncée par MM. Gay-Lussac et Chevreul.

3°. La transformation des matières animales en ammoniaque et en sels ammoniacaux, sous la seule influence de

être mise en usage, quand on traite une substance qui ne peut pas être soumise à l'action de la potasse fondue, et qui exige l'emploi de la potasse dissoute ou très-hydratée.

---

l'eau, est certainement une observation fort curieuse; elle est due à M. D'Arcet, qui l'a constatée sur la gélatine, et qui en a tiré parti pour régler la marche de ses appareils.

4°. La formation des mêmes produits sous l'influence des acides est une découverte qui me semble entièrement due à M. Liebig, qui l'a parfaitement établie dans son Mémoire sur l'acide hyppurique.

5°. La décomposition de l'eau qui accompagne ces réactions est exactement prouvée dans mon Mémoire sur l'oxamide, et je crois que cette observation m'appartient sans contestation.

Enfin, quand j'ai indiqué l'analogie de ces réactions avec la saponification et la destruction des éthers par les alcalis, quand j'ai rapproché l'oxamide des matières animales, et désigné les substances qui devaient se comporter comme elles, j'ai suffisamment généralisé l'application de ces idées pour embrasser tous les cas particuliers.

Si j'ajoute que mon Mémoire sur l'oxamide a été lu le 31 mai 1830 à l'Académie, et celui de MM. Henri et Plisson le 23 août de la même année, on aura quelque peine à comprendre comment ces Messieurs citent à tout propos mes observations sur l'urée, comme une confirmation de celles qu'ils ont faites sur l'asparagine, sans parler de ce Mémoire sur l'oxamide qui leur a fourni la théorie qu'ils ont adoptée. Ils ne se sont pas aperçus, du reste, que leurs analyses cadrent si mal avec cette théorie que, si elles étaient exactes, il faudrait l'abandonner.

Mon but sera rempli, si j'ai démontré qu'au moyen de l'appareil que vous avez fait connaître conjointement avec M. Liebig, il n'est pas d'analyse organique qui ne puisse s'exécuter avec une précision parfaite dans la plupart des cas, et avec une précision plus que suffisante pour les autres. Je regarde cet appareil comme une acquisition tellement précieuse pour la science que je ne verrais qu'avec regret les chimistes s'arrêter à d'autres dispositions, avant d'avoir épuisé les ressources qu'il peut leur offrir.

Je ne crains pas d'avancer, et je suis sûr que vous partagez cette opinion que, dans l'état présent des choses, l'analyse d'une substance organique est plus facile et plus sûre que l'analyse d'une argile. C'est cette conviction qu'il importe de faire passer dans l'esprit des chimistes qui se sont accoutumés à regarder les variations, assurément fort grandes, que présentent les analyses publiées par divers expérimentateurs, comme une preuve que les méthodes sont vicieuses, ou que leur application est difficile.

Ces variations prennent leur source dans l'impureté des matières elles-mêmes, pour la plupart des cas. Elles disparaîtront à mesure que les vrais principes de la théorie atomique seront mieux appréciés, et qu'on en saura plus généralement faire une application sage et discrète à l'étude des composés organiques. A cet égard, les Mémoires de M. Liebig offrent aux jeunes chimistes des modèles qui fructifieront.

J'espère que M. Liebig demeurera convaincu que les observations qui précèdent n'ont nullement pour objet d'élever entre nous aucune discussion quelconque. Son

talent et son caractère m'inspirent une amitié trop vive pour que nos légers débats puissent l'atteindre.

J'ai l'honneur, etc.

BULLETIN *des séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du 2 mai 1831.

M. Filhol adresse un instrument de son invention propre à injecter les grands canaux et réservoirs tapissés par les membranes muqueuses ou à extraire les gaz et les liquides qui y sont contenus. Il désire que cet instrument puisse concourir à l'un des prix Montyon.

Une Lettre de M. Deschanel-Brunel sur la quadrature du cercle ne donne lieu, suivant l'usage, à aucune délibération.

M. Leymerye envoie la fin de son Analyse des écrits des médecins russes sur le *cholera-morbus*.

M. Desruelles adresse l'Histoire d'une *Spina bifida* d'un très-gros volume, et rappelle en même temps ses Mémoires sur les traitemens des maladies vénériennes sans mercure, qui concourent pour le prix Montyon.

M. Civiale réclame contre le Rapport qui a été fait à la séance dernière sur les opérations de cystotomie et de lithotritie.

M. Larrey, Rapporteur, déclare que les pièces sur lesquelles il est fondé sont déposées avec le Rapport lui-même au secrétariat.

MM. Dupuytren et Magendie rendent un compte défavorable du procédé proposé par M. de Gramont contre les brûlures.

M. Jules Guérin communique une Lettre de MM. Brière de Boismont et Le Gallois sur l'état sanitaire de l'armée polonaise. Cette Lettre est renvoyée à la Commission du choléra.

M. Geoffroy Saint-Hilaire donne verbalement des détails sur les ossemens fossiles déterrés aux environs de Caen, qu'il a examinés lors du voyage qu'il vient de faire dans cette ville. Il fait voir les écailles qui garnissaient le ventre d'un Téléosaurus.

MM. de Prony, Navier et Girard font un Rapport très-favorable sur un Mémoire de MM. Poncelet et Lesbros concernant les expériences qu'ils ont faites à Metz pour la recherche du coefficient de contraction de la veine fluide.

M. Becquerel lit un Mémoire que nous avons déjà publié, sur le carbonate de chaux cristallisé et l'action simultanée des matières sucrées et mucilagineuses sur quelques oxides métalliques par l'intermédiaire des alcalis et des terres.

Séance du 9 mai 1831.

M. Boulanger adresse un exposé succinct des principes d'une nouvelle sténographie.

On lit une Lettre de M. de Grégory sur les transports des cloches de Crescentin.

M. Lassis demande à entretenir l'Académie des nombreux documens qu'il a recueillis sur les épidémies.

On lit une Lettre de M. Beltrami sur un lézard à deux têtes.

Il est donné lecture d'une Lettre de M. Dutrochet sur la stérilité des Hybrides.

M. Guiastrennec adresse une Lettre sur un nouveau système de signes alphabétiques.

M. Chauvin fait part d'une nouvelle expérience hydraulique.

M. Gmelin annonce la mort de M. Bohnenberger de Tubingue, correspondant de la section d'astronomie.

M. Andremas, régent de mathématiques à Bastia, demande avec instance qu'on fasse un rapport sur l'ouvrage qu'il a présenté. Les commissaires sont invités à hâter leur travail.

Le secrétaire communique les Extraits de deux lettres écrites de l'Hymalaya à M. Élie de Beaumont par M. Jacquemont.

M. Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire intitulé : *Excursion géologique à Caen ; nombre et importance des ossemens fossiles qui y ont été observés*. La zoologie et la géologie sont également intéressées dans les études dont ces ossemens ont été l'objet.

L'Académie procède au scrutin pour la nomination des commissaires qui doivent participer à l'examen des pièces de concours de MM. les élèves des ponts et chaussées. MM. Girard, Dupin et Poinsot obtiennent la majorité des suffrages.

Le Président invite les membres des diverses commissions de prix à vouloir bien présenter dans une des prochaines séances les résultats des travaux auxquels elles ont dû se livrer.

La Commission des encres indélébiles annonce qu'elle fera son rapport lundi prochain.

M. Cuvier lit un Rapport favorable sur les collections rassemblées au Cap et aux Indes-Orientales par M. Lamare-Picquot.

M. de Blainville continue la lecture du Mémoire de M. Colard de Martigny sur la chaleur du sang.

Séance du 16 *mai* 1831.

M. Tanchou réclame contre l'assertion émise par M. Le Roy que ses instrumens lithotriteurs n'ont pas été appliqués sur le vivant.

M. Mazuyer réclame contre le silence des commissaires chargés de l'examen de son Mémoire sur l'emploi en médecine des préparations de soude et de potasse et sur les lois de l'économie animale placée sous l'influence de ces agens.

M. Magendie déclare qu'il a déjà commencé avec M. Sérullas des essais et des expériences sur ce sujet; mais que ce n'est pas une matière sur laquelle il soit possible de prendre en peu de temps une opinion décisive.

M. Azaïs annonce qu'il va ouvrir dans son jardin son cours d'explication universelle. Il donne une idée sommaire de ses idées.

M. Cazenave adresse, pour être déposé au secrétariat et pour prendre date, un paquet cacheté contenant un moyen curatif indiqué et employé pour la première fois contre les vaginites chroniques, vulgairement leucorrhées. Ce dépôt est accepté.

Le ministre des travaux publics demande l'avis de l'Académie sur un Mémoire de M. Andras, mathématicien, sur un instrument qu'il croit propre à la défense des côtes.

M. Lechevalier réclame un rapport sur le Mémoire relatif à l'écoulement des fluides qu'il a présenté depuis plus de deux ans. M. Ampère, l'un des commissaires, se trouvant en voyage, est remplacé par M. Girard.

La Société industrielle de Mulhouse demande à entrer en relation avec l'Académie et à recevoir les écrits que

l'Académie publie. Cette demande est accueillie. Il sera de plus écrit à la Société qu'elle peut concourir comme société au prix de statistique.

M. Magendie fait un Rapport verbal sur l'ouvrage de M. Legrand d'Amiens, intitulé : *De l'or, de son emploi dans le traitement de la syphilis.*

MM. Duméril et Cuvier font un Rapport avantageux sur un Mémoire de M. Duvernoy, relatif aux moyens que fournit l'anatomie pour distinguer les serpens venimeux de ceux qui ne le sont pas.

La Commission chargée d'examiner les moyens de prévenir les faux en écriture, interpellée de nouveau par le président, promet de faire définitivement son rapport lundi prochain.

On renvoie à la Commission du choléra-morbus une nouvelle Lettre du docteur Leymerye, où il annonce que cette épidémie lui paraît résulter de la décalorisation soudaine de la peau et des parties sous-jacentes qu'entraîne la suspension de la circulation capillaire à la périphérie et le reflux du sang dans les cavités splanchniques, d'où il conclut que les bains de vapeurs, si utilement employés par les Russes, sont en effet le moyen curatif le mieux indiqué.

M. Bennati demande que l'Académie veuille bien faire constater le cas de guérison qu'il a récemment obtenu sur les maladies de l'organe de la voix, et de faire visiter les malades qu'il a actuellement en traitement.

M. Leroy d'Étiolles lit un Mémoire sur la lithotritie.

M. Bennati lit un Mémoire sur le célèbre violoniste Paganini.

M. Lassis rappelle à l'Académie le jugement qui a

déjà été porté sur ses travaux par une Commission de l'Académie, et présente des pièces sur une épidémie qui a eu lieu à Josephstadt en Bohême, et qui cessa lorsque l'on mit ses vues en pratique; d'autres pièces sur une épidémie analogue qui régnait à Bautzen; d'autres encore sur des maladies qui ont eu lieu dans l'hôpital militaire de Nemours dont il était le médecin en chef; d'autres, enfin, qu'il a rapportées de Barcelone, et nommément l'ouvrage dans lequel il a publié ses observations sur la maladie dont cette ville fut le théâtre. Il demande qu'il en soit fait un rapport.

Séance du 23 *mai* 1831.

M. Baudeloque neveu annonce qu'il a pratiqué, lundi 16, à l'hôpital Saint-Louis, le broiement de la tête d'un enfant mort, l'impossibilité de l'accouchement ayant été préalablement constatée par M. Gerdy.

M. Hygonnet demande que l'Académie fasse examiner les fours à coak dont il se sert pour chauffer la chaudière d'une machine à vapeur.

M. Dutrochet adresse quelques Remarques sur le défaut de symétrie des organes intérieurs des animaux.

M. Deleschamps dépose un paquet cacheté sur la découverte de l'ilicine, ou principe fébrifuge du houx. (*Ilex aquifolium.*)

M. de Blonde Lauwereyns sollicite le rapport qu'on lui a fait espérer sur un Traité d'arithmétique.

M. Azaïs désirerait qu'on nommât des commissaires qui seraient chargés de suivre le cours qu'il a ouvert dans son jardin. Cette demande étant contraire aux usages de l'Académie, n'a pas de suite.

M. Lassis adresse le Catalogue raisonné des pièces

qu'il a présentées à l'Académie des Sciences les 16 et 23 mai 1831.

M. Auguste Wetzel annonce qu'il a découvert un nouveau moteur.

On lit une lettre de M. Le Roy, destinée à réfuter celle que M. Tanchou avait présentée dans la précédente séance sur les instrumens de lithotritie.

M. Lamare-Picquot envoie deux Mémoires : l'un sur le *Bombyx Paphya ;* l'autre sur une chasse de rhinocéros.

MM. Serres et Larrey sont priés, à la demande de M. Leymerie, d'aller examiner un enfant hydrocéphale nouveau né, dont l'état s'est amélioré d'une manière étonnante, à la suite de ce que M. Leymerye appelle un *cholera sanus.*

M. Chevallier adresse des échantillons de toile vernie dont il a ôté l'odeur en les exposant, pendant dix à douze heures, dans une chambre fermée remplie de chlore gazeux.

M. Fabre présente la tête d'un fœtus monopse.

M. de Humboldt commence la lecture d'un Mémoire sur les causes physiques des inflexions des lignes isothermes.

M. Sérullas lit un Mémoire intitulé : Transformation du chlorate de potasse en oxi-chlorate de cette base (perchlorate), par l'action de la chaleur. Nouveau moyen d'obtenir l'acide oxichlorique.

M. Combette lit un Mémoire sur une jeune fille morte dans sa onzième année, et chez laquelle il y avait absence complète du cervelet.

Séance du 30 mai 1831.

L'Académie reçoit un Mémoire de M. Milne Edwards sur l'organisation et la classification naturelle des crustacés décapodes.

M. Dutrochet se présente pour la place vacante dans la Section de botanique, par le décès de M. Dupetit-Thouars. Sa lettre est renvoyée à la Section de botanique.

M. Leymerie adresse des observations sur la maladie de Barcelone en contradiction avec celles de M. Lassis.

M. Lecoat de Kervegaen envoie un Mémoire sur un télégraphe de nuit.

M. Darcet, au nom de la Commission chargée d'examiner les moyens préparés pour prévenir les faux, commence la lecture du Rapport que la Commission a préparé sur ce sujet.

M. Séguier lit un Mémoire sur les appareils à vapeur.

Note *sur l'Emploi alimentaire de la Gélatine.*

L'Académie des Sciences ayant chargé une commission d'examiner le Mémoire qui lui a été présenté par M. Donné, et dans lequel des doutes se trouvent élevés sur la qualité nutritive de la gélatine, il paraîtrait convenable de laisser la question pendante jusqu'au moment où le rapport de la commission viendra la résoudre d'une manière définitive; mais l'insertion de l'article qui fait suite à la Lettre de M. Roulin, dans le dernier numéro des Annales de Chimie et de Physique (1), nous fait

(1) Voyez tome XLVII, page 86.

sentir la nécessité de rappeler ici quelques faits relatifs à l'emploi alimentaire de la gélatine, afin de détruire l'influence fâcheuse que pourraient avoir sur l'opinion publique quelques-unes des considérations qui se trouvent annoncées dans l'article dont il s'agit.

Les premiers travaux de M. D'Arcet sur l'extraction de la gélatine des os et sur son application dans le régime alimentaire des hôpitaux et des pauvres remontent à l'année 1812. Non-seulement aucune objection n'avait été faite aux différens mémoires que M. D'Arcet avait publiés sur ce sujet, mais plus de deux millions de rations de gélatine avaient été consommées comme aliment, et l'emploi en grand de la gélatine dans divers établissemens, surtout à l'Hôtel-Dieu et à l'hôpital Saint-Louis, avait même donné lieu à un grand nombre de rapports favorables qui semblaient mettre la question hors de doute : tel était l'état des choses au 6 juin 1831, époque à laquelle M. Donné publia le mémoire dont nous avons parlé.

Les rapports que nous venons de citer ont répondu d'avance aux objections qui pourraient naître des considérations présentées à la suite de la lettre de M. Roulin. La publication des pièces suivantes, dont la date est plus récente, suffirait d'ailleurs pour empêcher que de nouvelles préventions ne s'élevassent et ne vinssent compliquer la question.

On avait dit qu'à l'Hôtel-Dieu la dissolution gélatineuse fournie par l'appareil se trouvait souvent altérée au moment où l'on avait à l'employer. M. D'Arcet a désiré savoir ce qui se passait à cet égard à l'hôpital Saint-Louis. Voici les deux Lettres qui lui ont été adressées à ce sujet.

Monsieur,

Pour répondre à la lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'écrire le 18 de ce mois, je m'empresse de vous adresser le rapport de l'agent de surveillance de l'hôpital Saint-Louis.

Vous y verrez que l'on obtient toujours de bons résultats dans cet établissement, et que l'appareil continue à fonctionner d'une manière fort utile et sans aucun embarras.

Agréez, etc.

L'Administrateur des hôpitaux,

Signé : JOURDAN.

Paris, 21 août 1831.

Monsieur l'Administrateur,

Ainsi que j'ai eu l'honneur de vous l'exprimer plusieurs fois, la dissolution gélatineuse d'os a produit une amélioration sensible dans le régime alimentaire de l'hôpital Saint-Louis (1).

Les malades et gens de service se trouvent bien de la soupe faite avec cette dissolution ; ils n'éprouvent aucun dégoût à en faire usage, et n'ont jamais fait de plaintes qu'au sujet du plus ou moins de sel qu'elle contenait, circonstance commune partout, et qui concerne la cuisine, sans élever aucun motif contre la gélatine.

L'appareil de notre établissement fonctionne toujours bien. Tous les jours, vers six heures de l'après-midi, on porte à la cuisine 400 litres environ de dissolution

(1) L'appareil de l'hôpital Saint-Louis, mis en activité le 9 octobre 1829, a fonctionné *parfaitement* et *sans interruption* depuis cette époque. Il a fourni, en 692 jours de travail, 622,800 rations de dissolution de gélatine.

gélatineuse, dont partie est employée à 3 heures de la nuit pour faire la soupe du matin, et partie sert un peu plus tard pour la grande marmite du dîner des malades, à 4 heures.

Il est sans exemple, à l'hôpital Saint-Louis, que la gélatine, employée dans les 24 heures, se soit altérée et que l'on ait été obligé de la jeter ou de perdre la soupe. Une seule fois, je crois, on en avait conservé pendant trois jours (1), dans le temps des grandes chaleurs, sans prendre les précautions convenables, et elle a été gâtée. Mais depuis plus d'un an, à ma connaissance, cet accident ne s'est point renouvelé.

Notre dissolution est *assez claire*, et l'on ne remarque point à la surface du vase qui la contient cette sorte d'écume blanche dont on se plaint ailleurs. Peut-être cela tient-il à la manière d'opérer, mais je déclare un fait sans chercher à en découvrir la cause.

Il est possible que cette opinion ne soit pas tout-à-fait conforme à celle qui existe dans d'autres établissemens; cependant, l'honneur me fait une loi de dire nettement ce que je pense sur des résultats qui passent chaque jour sous mes yeux.

J'ai l'honneur d'être, etc.

Signé : DE BLAINVILLE.

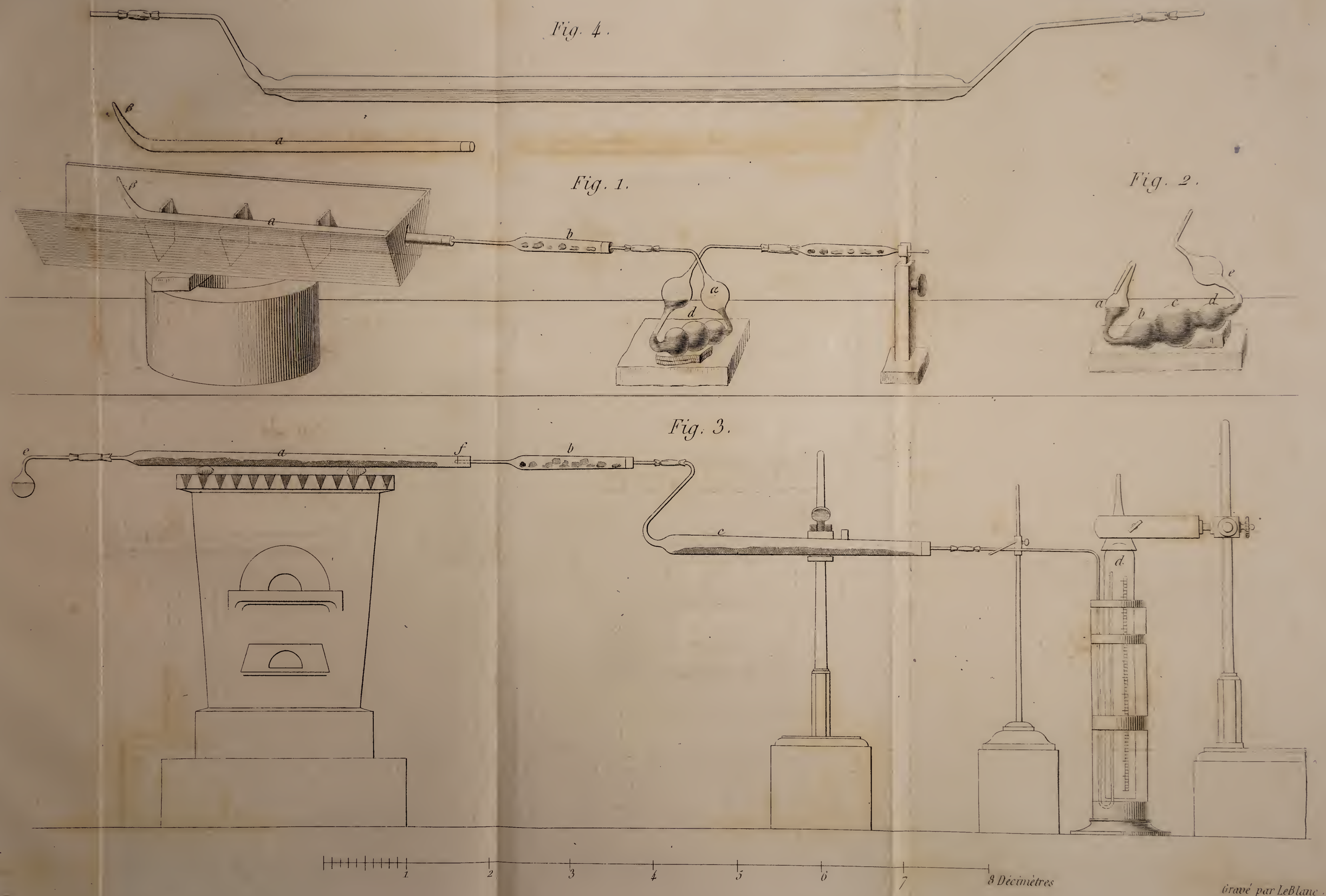
Paris, 20 août 1831.

Nous laissons au lecteur le soin de comparer les faits signalés dans la dernière de ces lettres avec les objections auxquelles nous répondons, et à tirer de cette comparaison les conséquences qui paraissent en découler.

---

(1) Les 27, 28, 29 juillet 1830, jours où l'on se battait dans Paris.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	747,22	+12,7	88	747,98	+13,2	88	749,30	+14,0	80	752,60	+14,2	76	+14,2	+12,7	Pluie.	N. E. fort.
2	755,70	+16,0	60	755,94	+18,0	58	756,17	+19,0	50	757,28	+14,0	52	+19 0	+10,0	Nuages.	N.
3	758,56	+16,5	65	758,30	+19,5	48	757,90	+19 9	40	758,90	+15,0	66	+20,5	+ 9,2	Nuageux.	N.
4	759,37	+17,6	58	758,94	+21,0	50	758,70	+20,3	50	760,97	+13,8	55	+21,0	+10,8	Couvert.	N. O.
5	760,52	+20,1	55	759,88	+21,5	50	759,36	+21,0	44	758,17	+15,7	61	+21,7	+10,0	Vaporeux.	O.
6	755,27	+16,3	70	755 43	+11,5	80	755,36	+13,5	62	756,02	+11,0	68	+18,3	+11,0	Pluie.	O.
7	756,34	+14,2	60	755,80	+16,7	50	755,20	+16,0	48	755,68	+11,5	54	+16,7	+ 8,2	Eclaircies.	N.
8	754,20	+16,8	58	754,04	+19,0	50	753,68	+19,0	50	754,00	+13,3	60	+19,1	+ 7,5	Très-nuageux.	O.
9	755,02	+18,7	58	755,03	+19,6	47	754,34	+20,5	46	753,74	+16,0	60	+20,5	+ 9,7	Très-nuageux.	O. S O.
10	753,43	+17,5	68	753,78	+18,8	58	753 46	+21,0	51	754,40	+14,8	66	+21,0	+14,8	Quelq. pet. éclairc.	O. S. O.
11	752,88	+17,6	80	753,32	+21,2	62	754,00	+22,5	58	755,14	+17,5	83	+22,5	+14,0	Couvert	O. S. O.
12	755,52	+21,0	64	755,57	+23,5	60	755,60	+23,8	60	755,90	+18,3	70	+24,0	+15,0	Quelq. pet. éclairc.	O.
13	755,65	+21,2	60	756,73	+21,7	60	756,83	+18,5	70	759,60	+15,0	80	+21,7	+15,0	Pluie.	O. fort.
14	762,33	+19,0	61	761,80	+20,8	58	760,26	+20,8	52	758,73	+17,5	57	+20,8	+10 8	Nuageux.	O.
15	755,26	+24,6	52	754,64	+26,2	50	753,48	+26,2	50	752,97	+21,2	55	+27,0	+12,0	Eclaircies.	S.
16	754,17	+21,5	63	754,38	+20,5	60	752,57	+23,3	52	754,60	+15,3	80	+23,3	+15,3	Nuageux.	S.
17	758,40	+19,0	60	759,13	+21,7	51	759,20	+21,7	50	760,24	+18,2	60	+22,5	+12,7	Eclaircies.	S. O.
18	761,10	+22,0	65	760,70	+24,8	60	759,40	+24,3	60	758,12	+20,0	65	+25,0	+14,3	Très-nuageux	S.
19	756,20	+24,0	54	756,50	+27,2	54	756,86	+25,5	50	758,62	+17,5	85	+27,2	+15,0	Quelq. pet. éclairc.	O S. O.
20	761,20	+18,4	65	761,25	+21,0	52	761,04	+21,5	50	761,86	+17,3	56	+21,5	+14,8	Nuages.	N.
21	761,54	+22,0	50	760,97	+23,0	48	760,14	+24,0	45	760,50	+20,7	50	+24,0	+11,7	Quelq. pet. nuages.	N. E.
22	760,80	+23,5	51	760,70	+24,8	50	760,20	+25,0	48	760,30	+20,8	55	+25,0	+14,0	Serein.	N. E.
23	760,33	+23,5	58	760 10	+24,6	58	759,33	+25,5	51	759,52	+21,7	60	+25,5	+15,7	Quelques nuages.	N.
24	756,92	+22,8	52	758,85	+22,8	52	754,94	+20,6	50	754 83	+15,5	65	+23,0	+15,5	Nuageux.	O
25	754,00	+18,7	62	753,44	+18,5	60	752,64	+17,5	60	751,83	+13,7	76	+18,7	+11,2	Couvert.	O.
26	746,90	+18,0	78	747,66	+13,8	78	747,63	+17,3	68	750,70	+13,8	76	+18,0	+12,5	Pluie	O.
27	755,38	+19,0	64	755,65	+21,7	55	755,10	+22,2	52	753,88	+16,5	62	+22,2	+12,2	Nuageux.	O.
28	753,48	+18,0	68	753,78	+19,3	65	754,20	+18,8	64	756,36	+15,6	76	+19,3	+12,0	Très-nuageux.	O. fort.
29	755,98	+19,2	66	756,06	+17,0	68	755,63	+18,7	62	756,80	+13,5	74	+19,2	+13,5	Couvert.	N. O.
30	756,35	+16 3	70	756,77	+18,0	66	756,82	+18,0	66	757,83	+15,0	70	+18,0	+13,3	Couvert.	O. N. O. fort.
1	755,56	+16,6	64	755,51	+17,9	58	755,35	+18,4	52	756,18	+13,9	62	+19,2	+10,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	757,27	+20,8	62	757,35	+22,9	57	756,97	+22,8	55	757,58	+17,8	69	+23,5	+13,9	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 4,255
3	756,13	+20 1	62	756,40	+20,4	60	755,65	+20,8	57	756,26	+16,7	66	+21,3	+13,2	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 3,580
	756,33	+19,2	63	756,42	+20,4	58	755 99	+20,7	55	756,67	+16 1	66	+21,3	+12,5	Moyennes du mois,	+16,9.



Gravé par LeBlanc.

Sur *la Composition de l'Huile de térébenthine et de quelques produits qui en résultent;*

Par M. le Dr Oppermann, de Strasbourg.

De toutes les huiles volatiles celle de térébenthine a peut-être été soumise au plus grand nombre d'expériences. MM. Houton Labillardière et de Saussure ont déterminé sa composition et les résultats de leurs analyses s'accordent au point qu'elles sembleraient n'admettre aucun doute. Ces chimistes ont trouvé que l'huile de térébenthine était composée de :

	M. de Saussure.	M. Hout. Labillard.
Carbone	87,788	87,6
Hydrogène	11,646	12,3
Azote	0,566	»
	100,000	99,9

Sa composition serait donc identique avec celle du pétrole dont M. de Saussure a fait l'analyse. D'après lui cette substance serait formée de :

Carbone	87,8
Hydrogène	12,2
	100,0

M. R. Hermann à Moscou a publié récemment une analyse de l'huile de térébenthine (Annales de Chimie et de Physique de Poggendorf, XVIII, 368), qui, relativement à la quantité de carbone, ne diffère que peu de celles

qui viennent d'être citées ; tandis que la composition du pétrole de Perse diffère assez de celles qu'en a publiées M. de Saussure.

Je paraîtrai sans doute téméraire de vouloir révoquer en doute des analyses faites par des chimistes aussi distingués et dont les résultats s'accordent aussi bien. Néanmoins une particularité qui sans doute est connue, mais à laquelle on fit peut-être trop peu d'attention, pourrait justifier cette entreprise. On sait que le potassium s'oxide dans l'huile de térébenthine en dégageant des bulles de gaz.

Cette circonstance m'engagea à entreprendre des expériences relativement à l'huile de térébenthine, et si j'ai été assez heureux d'obtenir des résultats satisfaisans, je crois devoir en exprimer ici toute ma reconnaissance à M. le professeur *Liebig* qui a bien voulu me diriger et me seconder dans un travail qui me présentait d'assez grandes difficultés.

L'huile de térébenthine dont je me suis servi avait été distillée sur du chlorure de calcium, car on pouvait présumer que l'oxidation du potassium dans l'huile provenait de l'eau mêlée accidentellement à cette dernière. Après la distillation il restait dans la cornue un liquide brun, résineux et plus épais que l'huile.

L'action de l'huile rectifiée resta cependant toujours la même sur le potassium. Il y perdit son éclat métallique en se couvrant d'une enveloppe résineuse et en dégageant des bulles de gaz. M. R. Hermann présumait aussi que cette huile devait contenir une certaine quantité d'oxygène, à cause de la différence entre les poids spécifiques de l'huile de citron et de l'huile de térébenthine ; mais

les expériences qu'il a faites à ce sujet ne s'accordent nullement avec cette supposition.

Il serait peut-être permis de jeter quelques doutes sur l'exactitude des faits qui ont servi de base à ses expériences. M. R. Hermann admet comme prouvé que les huiles de térébenthine et de citron ne contiennent point d'oxygène, et c'est d'après cela qu'il a combiné sa manière d'opérer. Qu'il me soit permis de la rapporter ici en peu de mots. Une petite cornue adaptée à un tube rempli d'oxide de cuivre bien sec, contenait l'huile qui devait être analysée ; ce tube communiquait avec la cuve à mercure et avait été pesé exactement avant l'opération avec son contenu. La perte en poids devait déterminer la quantité d'oxygène employée.

Ce n'est donc qu'indirectement que M. Hermann avait calculé la quantité d'huile brûlée par l'oxide de cuivre et celle de l'hydrogène par l'acide carbonique obtenu et par la diminution du poids du tube, car ni l'huile employée ni l'eau obtenue n'avaient été déterminées. Aujourd'hui qu'on a fait de si grands progrès dans l'analyse des corps organiques on jugera ce procédé moins avantageux que d'autres qui sont en usage. Il était possible qu'une très-grande quantité d'huile brûlée par l'oxide de cuivre eût pu faire disparaître les fautes qui devaient provenir de ce qu'après l'opération le tube n'était plus rempli d'air atmosphérique, mais de gaz acide carbonique de moitié plus pesant que le premier, car la perte en poids en devenait nécessairement moins grande. Mais toute la quantité d'huile n'excédait pas un demi-grain ou 0,032 grammes. En supposant donc que le volume de l'acide carbonique qui remplissait le tube après la com-

bustion n'ait été que d'un pouce cube, la différence entre les poids spécifiques de l'air et du gaz acide carbonique devait diminuer la perte d'un demi-grain; la perte en oxygène en était donc moindre et la quantité d'hydrogène devait suivre le même rapport.

L'analyse de M. Hermann s'accorde néanmoins beaucoup avec celle de MM. Houton Labillardière et de Saussure.

On s'est servi, comme on l'a dit plus haut, de l'huile de térébenthine du commerce pour en faire l'analyse; elle avait été rectifiée sur du chlorure de calcium. On employa à cet effet le nouvel appareil de M. le professeur *Liebig*, moyennant lequel on peut analyser une substance en quantité beaucoup plus grande qu'avec l'ancien. Les tubes de verre avaient presque toujours un demi-pouce de largeur sur 18 à 20 pouces de longueur; on renferma l'huile dans de très-petites ampoules de verre munies de tiges très-longues et déliées qu'on plaçait de manière que l'extrémité ouverte se trouvait tournée du côté où le tube avait été fermé et à la distance de 1 à 2 pouces l'une de l'autre. Je relève cette petite circonstance parce que j'avais remarqué que de cette manière il n'y avait jamais décomposition subite ni explosion, comme cela avait lieu quand les tiges étaient tournées du côté ouvert du tube; l'huile au contraire se répandait sous forme de vapeurs dans l'oxide de cuivre et la combustion s'opérait lentement; il ne se formait point de vapeurs blanches.

On essaya une fois de mêler l'huile avec l'oxide de cuivre en l'introduisant dans le tube de verre par gouttes, moyennant une pipette pesée d'avance; on obtint des deux manières des résultats satisfaisans.

Un autre essai consistait à renfermer l'huile dans une petite cornue, que l'on pesait avant et après l'opération, et que l'on avait adaptée hermétiquement au tube de verre ; on porte l'oxide de cuivre au rouge, on chauffe la cornue pour faire passer les vapeurs d'huile sur l'oxide ; cependant je trouvai que cette méthode avait quelques inconvéniens assez graves pour ne plus l'employer. Le plus grand était celui que les vapeurs d'huile en passant sur l'oxide de cuivre porté au rouge et en partie déjà réduit étaient décomposées de manière qu'une partie de charbon se déposait et échappait à la combustion. Il est nécessaire aussi que le col de la petite cornue soit assez long pour qu'il se trouve encore de l'oxide de cuivre derrière l'ouverture. Si on négligeait cette précaution, les vapeurs se condenseraient et ne se décomposeraient qu'imparfaitement.

Les analyses qui ont le mieux réussi avec l'appareil de MM. *Gay-Lussac* et *Liebig* sont les suivantes :

On renferma grammes : 0,045 d'huile de térébenthine rectifiée dans un de ces petits ballons ou récipiens dont on a parlé plus haut. On obtint par combustion avec de l'oxide de cuivre 76 cc. d'acide carbonique à la température de 24°,5 cent. et à une pression de 27′9″ b. En réduisant ce volume à 0° cent. et à 28′ b. on aura 68,982 cc. d'acide carbonique ou bien :

Carbone 83,9828

pour cent parties d'huile.

Gram. : 0,051 d'huile traités de la même manière donnèrent à la temp. de 24° cent. et 27′ 9″ b., 85 cc. d'acide carbonique ; réduisant ce volume à 0° centig. et

28′ b., on aura 77,24 cc. d'acide qui contiennent : carbone 0,042415. Cent parties d'huile en contiendraient :

Carbone 83,1677

Pour déterminer la quantité d'hydrogène on brûla gr. 0,098 d'huile qui donnèrent 0,094 eau, ou bien en 100 parties :

Hydrogène 10,65653

L'huile de térébenthine serait donc composée d'après ces deux analyses de :

1°.	Carbone	83,1677	2°.	83,9828
	Hydrog.	10,6565		10,6565
	Oxygène	6,1758		5,3607
		100,0000		100,0000

En calculant sa composition par volumes d'après la seconde analyse on trouverait :

21 vol. de carbone.
31 vol. d'hydrogène.
1 vol. d'oxygène.

D'après la nouvelle méthode de M. le professeur Liebig on brûla gr. 0,320 d'huile avec de l'oxide de cuivre. La quantité d'acide carbonique obtenue par absorption dans la potasse caustique était de gr. 0,979. L'eau obtenue pesait gr. 0,338. En calculant sa composition sur cent parties on trouverait :

Carbone	84,5928
Hydrogène	11,7349
Oxygène	3,6728
	100,0000

Et on aurait par volumes :

30 vol. de carbone.
51 vol. d'hydrogène.
1 vol. d'oxygène.

En comparant cette dernière analyse à celles de MM. Houton Labillardière et de Saussure, on trouvera une différence de 3,1.... p. c. de carbone, tandis que la quantité d'hydrogène diffère peu. M. Ure, qui seul y reconnut la présence de l'oxygène, l'a fixé à 7,87 p. c.

Camphre artificiel.

On obtient le camphre artificiel, comme on sait, en faisant passer un courant de gaz hydrochlorique dans de l'huile de térébenthine. Il paraîtra peut-être superflu de parler au long de la manière de le produire, de le purifier et de le décomposer ; tous ces détails sont suffisamment connus.

Le camphre dont je me suis servi pour l'analyse avait été obtenu de la manière suivante : on dirigea un courant de gaz acide hydrochlorique bien sec dans de l'huile de térébenthine rectifiée et renfermée dans un tube de verre de 2 pieds de long et 1 pouce et demi de large, incliné dans un angle de 45°. On fit passer le gaz sur du chlorure de calcium pour qu'il fût aussi sec que possible.

L'absorption était très-rapide, l'huile s'échauffa pendant l'opération et se troubla peu à peu en déposant sur les parois intérieures du tube de verre des gouttes d'un liquide brun qui ne tardèrent pas à tomber au fond. En continuant le dégagement de gaz pendant quelques heures on voit l'huile se transformer en masse épaisse cristalline, sans transparence ; en refroidissant continuellement le tube on obtient du camphre en moins de temps.

On pressa cette masse entre du papier joseph pour en extraire l'huile mêlée au camphre ; on répéta cela aussi souvent que le papier se trouvait imbibé d'huile. De cette manière on obtient du camphre assez blanc, très-fragile, se laissant broyer entre les doigts ; on le fit sublimer en le plaçant dans une capsule de porcelaine avec un peu de chlorure de calcium et de craie pulvérisée sur un bain-marie dont la température n'excédait pas 40° centig. La sublimation s'opère assez lentement ; on pourrait l'accélérer par un degré de chaleur plus élevé, mais les cristaux ne seraient ni assez beaux ni assez purs, car on risquerait de le décomposer et d'obtenir un camphre mêlé d'acide hydrochlorique. Ce camphre artificiel est mou comme de la cire, il se laisse pétrir entre les doigts à la température de 20°, mais il est très-fragile à la température de 10°. Il forme de beaux cristaux déliés, assez larges et brillans. L'odeur en est moins forte que celle du camphre ordinaire ; le goût en est faible, mais aromatique ; il jette en brûlant une lumière très-vive ; la flamme en est verte aux bords.

La dissolution du camphre artificiel dans de l'esprit de vin n'est pas troublée par le nitrate d'argent. Les alcalis cependant le décomposent en lui enlevant l'acide

hydrochlorique. L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque point, mais le même acide concentré le dissout. On le décompose aussi en le distillant 6 à 8 fois avec de la chaux hydratée, après l'avoir dissous dans l'esprit de vin. Le liquide alcoolique qu'on obtient donne par précipitation par l'eau une substance dont on parlera plus tard. La chaux hydratée avait été changée en hydrochlorate.

La quantité de camphre artificiel qu'on obtenait était toujours la moitié à peu près de l'huile employée. M. Thénard avait obtenu de 100 p. d'huile 110 p. de camphre; M. Tromsdorf n'en obtint que 26,6, et M. Cluzel 47. La cause de cette grande différence se trouverait-elle peut-être dans l'huile de térébenthine même qui pourrait ne pas être partout la même selon la substance de laquelle on la retire? Et ne semblerait-elle pas mettre hors de doute que la composition chimique en pourrait être très-variée?

On avait essayé en vain de réduire la partie non cristallisée de l'huile en camphre par un dégagement de gaz hydrochlorique : on obtenait bien encore un peu de camphre par le refroidissement, mais plus on y introduisait de gaz hydrochlorique, plus le liquide devenait brun et foncé.

Il était assez difficile de déterminer la quantité de chlore ou d'acide hydrochlorique contenu dans le camphre; on essaya d'abord d'y parvenir de la manière suivante. On dissolvit du camphre dans une cornue moyennant l'esprit de vin, on y ajouta une quantité suffisante de chaux hydratée pour en faire une bouillie épaisse et on distilla au bain-marie. La décomposition cependant n'était jamais parfaite, même après des distillations cinq à six fois répé-

tées de la même manière. Il se trouvait toujours encore du camphre dans le liquide alcoolique qui passait dans le récipient. Mais un plus grand inconvénient était celui que, par ces distillations si souvent répétées, on perdait une quantité de camphre ; c'est ce qui a dû faire abandonner cette méthode. En dissolvant la chaux dans de l'acide nitrique et en précipitant le liquide filtré par le nitrate d'argent on a obtenu les résultats suivans :

1°. De gr. 3,000 camphre artif., chlorure d'argent, gr. 1,050 : en cent parties. — Chlore 8,6346.

2°. De gr. 0,500 camphre, chlorure d'argent 0,168; ce qui donne pour cent 8,28926 chlore.

Cependant les expériences suivantes démontrèrent que le camphre contenait plus que le double de chlore, et de plus que la substance blanche qui se trouvait dans le liquide distillé, précipitée par l'eau et traitée de nouveau par la chaux, indiquait encore la présence d'une assez grande quantité de chlore, car en répétant cet essai avec grammes 2,000 de camphre et en les traitant avec toutes les précautions nécessaires pour que rien ne se perdît, on obtint par précipitation avec le nitrate d'argent gr. 1,263 de chlorure d'argent ou bien 15,7936 de chlore par cent. Cependant on ne put parvenir à décomposer entièrement le camphre par la distillation qu'en le faisant passer en forme de vapeurs sur de la chaux calcinée et portée au rouge; on y procéda de la même manière que pour l'analyse d'un corps organique avec l'oxide de cuivre : un récipient fut adapté au tube de verre, les vapeurs blanches qui s'y formèrent par la combustion du camphre s'y condensèrent en gouttes jaunes d'une odeur empyreumatique. Traitées de même que la sub-

stance contenue dans le liquide alcoolique, distillée, elles n'indiquèrent pas une trace de chlore ; la chaux qui avait servi à la décomposition était pénétrée d'un charbon extrêmement fin et très-léger. En dissolvant la chaux dans l'acide nitrique et en précipitant par le nitrate d'argent, on obtint de camphre gr. 1,000. — Chlorure d'argent gr. 0,667 ou bien 16,4798 chlore p. c. Mais là aussi on avait perdu une petite quantité de chlorure d'argent, soit en le lavant, soit en le faisant sécher au bain-marie.

Pour ne plus être exposé à des pertes on imagina d'employer la nouvelle méthode mise en usage par M. Gay-Lussac, pour découvrir les quantités d'argent qui se trouvent dans les alliages de ce métal, à cette petite différence près que le liquide titré était remplacé ici par la solution d'argent. On avait dissout à cet effet de l'argent dans de l'acide nitrique, et on l'avait étendu d'eau de manière qu'un centimètre cube du liquide indiquait précisément 1 milligramme de chlore.

Après avoir dissout la chaux qui avait servi à la décomposition d'un gramme de camphre, dans de l'acide nitrique, il fallut employer 177 c. c. du liquide titré pour précipiter entièrement le chlore qui se trouvait dans la solution. Il y avait donc 177 parties de chlore dans 1,000 parties de camphre, ou bien 17,7 dans 100 parties. Pour vérifier ce résultat on pesa le chlorure d'argent très-sec ; le poids en était de gr. 0,718, ce qui reviendrait à chlore 17,71335.

On détermina la composition du camphre relativement au carbone et à l'hydrogène de la même manière que celle de l'huile de térébenthine. Le camphre fut logé par petits morceaux dans le tube de verre, éloignés l'un

de l'autre d'un à un pouce et demi ; l'oxide de cuivre avait été récemment *chauffé*.

On chauffa très-lentement pour empêcher que le camphre vaporisé ne fût entraîné par le courant de gaz acide carbonique.

La première expérience avec l'appareil de MM. Gay-Lussac et Liebig donna de gr. 0,050 de camphre, 72 cc. d'acide carbonique à la température de 19° centig. et à 28′ barom. En réduisant ce volume à 0° centig., on obtint 67,2112 cc., ce qui donne pour cent :

Carbone	73,64301

La seconde expérience avec le même appareil et la même quantité de camphre a fourni 74 cc. d'acide carbonique à une température de 26° centig. et 27′8″ barom. Ce volume réduit à 0° centig. et 28′ barom. donne 66,6262 cc.; on aurait d'après cela : carbone 73,003189 pour cent.

3°. Avec le nouvel appareil de M. le professeur Liebig, gr. 0,895 de camphre donnèrent gr. 2,365 d'acide carbonique, ou bien carbone 73,0639 pour cent.

Pour déterminer la quantité d'hydrogène on brûla 0,395 gr. Avec de l'oxide de cuivre on obtint : eau 0,321 gr. ou bien hydrog. 9,02863 pour cent.

La même quantité de camphre donna pour second resultat gr. 0,336 eau, donc hydrogène 9,45053 pour cent.

En réunissant les analyses, il en résulterait la composition suivante :

Carbone	73,00318
Hydrogène	9,45053
Chlore	17,71335
	100,16706

Si l'on calculait la composition du camphre d'après celle de l'huile dont on parlera plus tard et d'après l'équivalent du chlore, on trouverait une quantité de carbone de 0,2.... pour cent moindre que celle indiquée ici ; il est possible que ce soit une faute d'observation qui a donné lieu à cette différence. Car on obtiendrait alors :

Carbone	72,80733
Hydrogène	9,47942

D'autres expériences faites à ce sujet étaient moins satisfaisantes à cause de la vapeur blanche qui s'était formée pendant la combustion du camphre avec l'oxide de cuivre.

Le camphre artificiel serait donc une combinaison de chlore de

Carbone	72,80723
Hydrogène	9,47942
Chlore	17,71335
	100,00000

ou bien un hydrochlorate, et alors il serait composé de :

Carbone	72,80723
Hydrogène	8,98017
Acid. hydroc.	18,21260
	100,00000

L'équivalent du chlore étant connu, il est facile de calculer cette combinaison en atomes. D'après M. Berzélius le nombre du chlore est 70,940. Celui du camphre serait donc 400,488, car on trouve :

Carbone	291,5742
Hydrogène	37,9739
Chlore	70,9400
	400,4881

En divisant ces nombres par les équivalens trouvés par M. Berzélius, on aura :

Carbone	23,80	ou	24	atomes de carbone,
Hydrog.	37,97		38	d'hydrogène,
Chlore	2,		2	de chlore,

ou bien aussi	2	atom. d'ac. hydrochl.
	36	d'hydrogène.
	24	de carbone.

Cette composition pourrait s'exprimer par la formule suivante :

$$\underline{Cl}\ \underline{H} + 12\ O^3\ C^2.$$

M. Houton Labillardière a déterminé la composition du camphre de la manière suivante :

76,39 carbone	ou	15 vol. de carbone.
9,63 hydrog.		12 vol. d'hydrogène.
14,07 ac. hydroch.		1 vol. de gaz hydroch.

L'équivalent en serait d'après lui : 518,874 et le camphre artificiel serait composé de :

Carbone	395,967	ou	32	at. de carbone.
Hydrog.	49,967		50	d'hydrogène.
Ac. hydrochl.	72,940		2	d'ac. hydroc.

Comme l'on ne trouve point d'oxygène dans cette sub-

stance, il est clair qu'elle n'est pas un hydrochlorate d'huile de térébenthine, comme on la regardait, mais qu'elle est formée par l'acide hydrochlorique, plus une substance séparée de l'huile de térébenthine par l'action de l'acide, dans la supposition que cette huile soit un mélange de plusieurs. L'huile de térébenthine contient de l'oxygène et le camphre n'en contient point, et le rapport dans lequel le carbone s'y trouve à l'hydrogène est de même très-différent de celui dans lequel se trouvent les mêmes principes dans le camphre artificiel.

Cette substance particulière qui produit le camphre artificiel avec l'acide hydrochlorique, contient comme on le voit le carbone et l'hydrogène dans le rapport de deux à trois. C'est le même rapport que MM. Dumas et Boullay ont trouvé dans l'huile douce de vin et dans l'acide sulfovinique, mais dont il a été prouvé récemment dans le Journal intitulé *Geiger's magazin für Pharmacie*, mars 1831, que du moins elle n'existait pas dans ces deux substances.

L'existence probable d'une combinaison d'hydrogène carboné tenant le milieu entre l'hydrogène protocarboné et le gaz oléfiant, devait faire naître en moi le vif désir de l'isoler pour lever tout doute à cet égard. J'ai remarqué déjà plus haut que le camphre artificiel était décomposé en partie par la chaux et qu'on en obtenait une espèce d'huile blanche très-volatile. Mais par ce moyen on n'obtient jamais cette substance en état de pureté, il s'y trouve toujours mêlé du camphre (1). Pour en dégager

---

(1) On reconnut facilement la présence de ce dernier en

entièrement le chlore on la fit passer en vapeurs à une douce chaleur sur des morceaux de chaux calcinée, et on répéta cette opération jusqu'à ce que le potassium n'en indiquât plus une trace. Du moins le nitrate d'argent ne troubla point la solution de ce potassium dans l'acide nitrique.

En traitant le camphre artificiel de cette manière, c'est-à-dire en le faisant passer jusqu'à dix fois sur de la chaux calcinée, on obtient une huile claire, transparente, assez liquide, qui se prend en masse solide et blanche à + 10 ou + 12°. La chaleur de la main suffit pour la liquéfier; le potassium n'y subit aucune altération, mais en la chauffant il s'entoure d'une masse résineuse tout comme le pétrole, s'il y a accès d'air. L'acide sulfurique la change en une substance brune et résineuse, les acides nitrique fumant et acétique ne la dissolvent et ne la décomposent point; l'éther, l'alcool, le carbure de soufre au contraire la dissolvent; s'il y a excès de soufre dans la dernière substance, il en est précipité par cette huile sous forme de petits cristaux. Malheureusement la petite quantité de cette substance ne me permit point de faire des expériences relativement à sa solubilité dans l'eau et l'alcool, le degré d'ébullition et sa pesanteur spécifique. Elle possède une odeur très-faible, mais très-différente de celle du camphre, et le goût en est très-aromatique.

En brûlant gr. 0,756 de cette huile avec de l'oxide de cuivre on en obtint gr. 2,410 d'acide carbonique et 0,808 gr. d'eau, ce qui ferait pour cent parties :

---

chauffant l'huile avec du potassium qui indiquait la moindre trace du chlore.

Carbone	88,1435
Hydrogène	11,8741

Une seconde expérience me donna 0,960 gr. d'acide carbonique et 0,320 gr. d'eau pour 0,300 gr. d'huile. En cent parties on aurait donc :

Carbone	88,4800
Hydrogène	11,85066
	100,33066

Il est possible que l'oxide de cuivre ait contenu un peu d'eau; en déduisant de ce nombre ce qui surpasse 100 on aurait :

Carbone	88,4800
Hydrogène	11,5200
	100,0000

Pour constater la justesse de cette analyse ainsi que celle du camphre et pour prouver que cette huile était vraiment la base du camphre, on dirigea sur cette substance liquéfiée un courant de gaz hydrochlorique. On vit qu'elle l'absorbait avidement et qu'elle se figea même à un degré de chaleur assez élevé sous forme cristalline. Ce composé avait l'odeur et le goût du camphre, et possédait de plus toutes ses qualités.

Extrait *d'un Mémoire sur les Mouvemens simultanés d'un pendule et de l'air environnant.*

Par M. Poisson.

(Lu à l'Académie royale des Sciences, séance du 22 août 1831.)

Un corps plongé dans un fluide en repos y perd une partie de son poids égale au poids du volume de fluide qu'il déplace. Ce principe, dont la connaissance remonte à Archimède, se déduit facilement des lois les plus simples de l'hydrostatique. Il a également lieu dans le cas d'un fluide homogène ou hétérogène, liquide ou aériforme, et suppose seulement que la densité et la pression sont les mêmes dans toute l'étendue de chaque couche horizontale; ce qui est la condition d'équilibre d'un fluide pesant. Quelle que soit la forme du corps, on démontre alors que les pressions horizontales, exercées sur la surface entière, se détruisent deux à deux, et que les pressions verticales se réduisent à une force égale et directement contraire au poids de la portion de fluide dont le corps occupe la place. A la vérité, cette démonstration suppose qu'en chaque point du corps la pression est normale à sa surface et indépendante de sa forme; ce qui n'a pas lieu exactement, quand on tient compte de la partie de la pression due à l'action capillaire; mais j'ai prouvé, dans mes précédens Mémoires et dans l'ouvrage intitulé *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, qu'il n'est pas nécessaire d'avoir égard à cette pression partielle, dans le calcul de la pression totale exercée par un fluide sur un corps qu'il enveloppe de toutes parts.

On a étendu, par analogie, le principe d'Archimède que je viens de rappeler, au cas d'un corps qui se meut dans un fluide et qui met aussi ce fluide en mouvement. C'est, par exemple, de cette manière que l'on calcule la force ascendante d'un ballon à différentes hauteurs dans l'atmosphère. Et pour réduire au vide la durée des oscillations d'un pendule, conclue d'observations faites dans l'air, on prend pour la pesanteur relative, la pesanteur absolue, multipliée par l'unité moins le rapport de la densité du fluide à celle du pendule. Quoique l'on ait examiné avec l'attention la plus minutieuse les diverses circonstances qui peuvent influer sur la longueur du pendule à secondes, on n'avait cependant élevé jusqu'à présent aucun doute sur cette manière d'effectuer la réduction au vide. Mais dans ces derniers temps, M. Bessel, à qui l'astronomie est redevable de si grands et si importans travaux, a fait voir, par l'expérience et par des considérations théoriques, l'inexactitude de cette correction, l'une des plus considérables que l'on fasse subir aux résultats immédiats de l'observation.

L'illustre astronome remarque que dans l'équation du mouvement d'un pendule composé, formée d'après le principe des forces vives, la somme de celles des points du pendule doit être augmentée de la somme des forces vives de toutes les molécules d'air que ce corps met en mouvement. Par des raisons que l'auteur expose dans son ouvrage (1), il regarde cette dernière somme comme étant égale, à chaque instant, au carré de la vitesse du

(1) *Recherches sur la longueur du Pendule à secondes.* Berlin, 1828.

centre de gravité du pendule, multiplié par une masse d'air constante et inconnue; et de là il résulte évidemment que la longueur du pendule simple se trouve augmentée d'une partie à très-peu près égale au produit de cette longueur même, de la densité de l'air et d'un coefficient numérique qui reste à déterminer. Pour y parvenir, M. Bessel a eu recours à l'expérience : il a fait osciller successivement deux boules d'égal volume, l'une de cuivre et l'autre d'ivoire, suspendues à l'extrémité d'un fil très-mince et d'une très-grande longueur par rapport à leur diamètre; il a aussi employé successivement le mode de suspension à couteau de Borda, et un autre mode qu'il a imaginé pour rendre le résultat indépendant de l'arête du couteau; et en comparant les durées des oscillations des deux boules, il a trouvé le coefficient de sa formule un peu moindre que l'unité.

La différence entre ces durées pourrait s'expliquer en attribuant à la pesanteur une action inégale sur l'ivoire et le cuivre. A l'époque où Newton fit connaître les lois de la gravitation universelle, il eut soin de constater par des expériences faites avec toute l'exactitude qu'il y pouvait mettre, l'égale durée des oscillations réduites au vide, sur des corps de même forme et de matières différentes. Mais, vu le degré de précision que l'on apporte maintenant dans ce genre d'observations, il serait permis de croire que les expériences de M. Bessel auraient rendu sensible une différence qui avait échappé à Newton. L'action inégale de la gravité sur des matières différentes, si elle résultait invinciblement des expériences du pendule, viendrait à l'appui d'une opinion émise, il y a quelques années, par de savans géomètres, qui

ont pensé que l'attraction mutuelle des planètes ne dépend pas seulement de leurs masses et de leur distance, et que, par exemple, il faut employer une masse différente de Jupiter dans le calcul des inégalités de Saturne et dans celui des perturbations de Pallas et des autres petites planètes. Toutefois, ce serait avec peine que l'on renoncerait à cette admirable simplicité de la plus grande loi de la nature que nous connaissions, de l'attraction universelle en raison directe des masses et inverse du carré des distances ; loi que l'on a appliquée, sans qu'elle se soit jamais démentie, aux systèmes différens des planètes autour du soleil et des satellites autour de ces planètes ; dont on s'est également servi pour déterminer les perturbations des comètes, malgré leur nature toute particulière ; et que les observations permettront bientôt d'étendre en dehors de notre univers, au mouvement relatif des étoiles doubles. Mais ce n'est point ici le lieu de discuter cette importante question ; et je me contenterai de rappeler, à cette occasion, la preuve que Laplace a donnée de la parfaite égalité de l'action du soleil sur la matière de la lune et sur celle de la terre (1) ; ce qui résulte, en effet, de la parallaxe du soleil, conclue de l'inégalité parallactique de la lune et comparée à cette même parallaxe déterminée directement par le passage de Vénus sur le disque solaire.

Lorsque les idées nouvelles de M. Bessel sur la réduction au vide des longueurs du pendule à secondes furent connues en Angleterre, on pensa qu'il serait utile

---

(1) *Mécanique céleste*, t. v, p. 401.

de vérifier par une expérience directe les résultats qu'il avait obtenus, et le bureau des longitudes de Londres en chargea M. le capitaine Sabine. Ayant fait osciller successivement un même pendule dans l'air, sous la pression barométrique ordinaire, sous une pression moindre et sous une pression très-petite, M. Sabine a reconnu qu'effectivement le nombre des oscillations s'accroît, à mesure que la pression diminue, plus qu'il ne résulterait du rapport de la densité de l'air à la densité du pendule : ainsi, en 24 heures, le nombre des oscillations dans le vide a excédé de 10,36 celui des oscillations dans l'air ordinaire, tandis que, d'après la règle qu'on avait suivie jusqu'à présent pour la réduction au vide, cet excès n'aurait été que de 6,26. Une différence qui surpasse quatre oscillations en un jour est beaucoup trop grande pour qu'on puisse l'attribuer aux erreurs des observations ; elle ne peut pas non plus résulter d'une inégalité d'action de la pesanteur terrestre sur des matières différentes, puisqu'il s'agissait ici du même pendule oscillant successivement dans l'air ordinaire et dans l'air raréfié. Il est donc démontré, du moins par l'expérience, que la perte de poids qu'un pendule éprouve lorsqu'il est plongé dans un fluide, n'est pas la même, selon que ce corps est en repos ou en mouvement ; et l'on prouvera dans ce Mémoire que ce résultat, que personne n'avait soupçonné avant M. Bessel, se déduit également de la théorie du mouvement des fluides.

Indépendamment de cette diminution de pesanteur qui ralentit les mouvemens verticaux, les fluides opposent encore aux mobiles une résistance qui dépend de la grandeur de leur vitesse. Depuis Newton, à qui l'on

doit les premiers essais théoriques sur la résistance des fluides élastiques et des liquides, un grand nombre de géomètres, parmi lesquels il faut surtout compter D'Alembert et D. Bernouilli, se sont occupés de cette question, d'une si haute importance par ses nombreuses et utiles applications. Les académies ont aussi plusieurs fois appelé l'attention des savans sur le problème de la résistance des milieux; mais il faut avouer que dans cette matière la théorie a jusqu'à présent très-peu éclairé la pratique, et qu'elle est encore aujourd'hui à peine ébauchée. Cela vient, ce me semble, de ce que la plupart des théories sur la résistance des fluides qui se sont succédées, sont fondées sur des hypothèses relatives, soit à la communication du mouvement aux molécules du fluide atteintes successivement par le mobile, que l'on a vaguement comparée au choc des corps, soit à ce que ces molécules deviennent après avoir reçu les vitesses qui leur sont imprimées. D'Alembert a cependant montré que la question ne pouvait être résolue convenablement qu'en déterminant, d'après les lois de la mécanique, les mouvemens simultanés du projectile et du fluide; mais à l'époque de la publication de son *Essai sur une nouvelle théorie de la résistance des fluides*, où ce grand géomètre a donné les équations générales de leur mouvement, et qui n'avait pas remporté le prix de l'Académie de Berlin, on commençait à peine à s'occuper du calcul aux différences partielles, dont dépendent essentiellement les problèmes de ce genre.

C'est sous ce point de vue que j'ai envisagé la question qui fait l'objet de ce Mémoire. J'ai supposé très-petites les oscillations du pendule, et par conséquent aussi, les

vibrations produites dans l'air environnant ; ce qui permet de réduire les équations du mouvement à la forme linéaire. Celles du mouvement de l'air sont alors les équations relatives à la théorie du son, dont j'ai présenté les intégrales complètes sous plusieurs formes différentes, dans d'autres mémoires. L'une de ces expressions est celle qui m'a servi dans celui-ci ; mais les fonctions arbitraires qui s'y trouvent renfermées ne doivent plus, comme dans la théorie du son, se déterminer uniquement d'après un état donné du fluide à l'origine du mouvement ; elles doivent aussi se déduire de la condition qui lie son mouvement à celui du pendule, et qui consiste en ce que les vitesses des molécules adjacentes à ce corps sont constamment les mêmes, dans le sens normal, que celles des points correspondans de sa surface. Réciproquement, les condensations ou dilatations dont les vitesses sont accompagnées, produisent sur cette surface des variations de pression qui influent sur le mouvement du pendule, et de cette manière, les deux mouvemens, du pendule et de l'air, dépendent l'un de l'autre et ne peuvent être déterminés séparément. Ce qu'on appelle proprement la résistance du fluide n'est autre chose que cette partie variable de la pression sur laquelle on ne doit faire d'avance aucune hypothèse, et qui est une des inconnues du problème. Mais pour n'omettre aucune des circonstances qui peuvent influer sur le mouvement du pendule, il faut joindre à cette force normale une autre force tangente provenant du frottement de l'air contre sa surface.

Dans le premier paragraphe de ce Mémoire, j'ai formé, d'après ces principes, les équations des deux

mouvemens simultanés, et, dans le second, j'en ai donné la solution complète. Il en résulte que c'est au frottement de l'air qu'est due la diminution successive de l'amplitude des oscillations du pendule. Cette diminution a lieu en progression géométrique, ce qui s'accorde avec l'expérience, dans le cas des très-petites oscillations que je me suis borné à considérer ; et à cause qu'elle est très-lente dans l'air ou dans un gaz quelconque, il s'ensuit que son influence est insensible sur la durée de chaque oscillation. Au contraire, la pression de l'air influe sur cette durée, et n'altère aucunement l'amplitude qui demeurerait constante si le frottement n'existait pas. Quelle que fût la forme du corps, si la pression normale était la même à chaque instant en tous les points de sa surface, les composantes horizontales et verticales de cette force se détruiraient complètement, sans que le poids du corps et son mouvement fussent modifiés en aucune manière. Mais, à raison de la pesanteur de l'air, la pression n'est pas la même dans les différentes sections horizontales ; et de là, il résulte une première diminution de la pesanteur du mobile, indépendante de sa forme et la même dans l'état d'équilibre et dans l'état de mouvement. De plus, dans ce second état, la pression, comme on l'a dit tout à l'heure, n'est pas non plus la même dans les différentes parties de la surface, à raison des condensations ou dilatations qui accompagnent le mouvement de l'air. Or, l'effet unique de cette autre variation de pression est de produire une nouvelle diminution de la pesanteur du pendule, qui s'ajoute à la première, et dont la grandeur dépend de la forme de ce corps.

Telle est, d'après mon analyse, la véritable cause de la différence que l'observation a manifestée entre les pesanteurs relatives d'un même pendule dans l'état de mouvement et dans l'état de repos. Il s'ensuit que la réduction au vide de la longueur du pendule à secondes, doit être effectivement augmentée, ainsi que M. Bessel l'a remarqué le premier. En appliquant à l'expérience de M. Sabine, citée plus haut, la formule de réduction à laquelle je suis parvenu, on trouve l'excès du nombre d'oscillations dans le vide sur ce nombre dans l'air ordinaire, égal à 9,39 en un jour; ce qui ne diffère de l'observation, qui a donné 10,36, que d'un peu moins d'une oscillation entière.

Mémoire *sur la Solidification par refroidissement d'un globe liquide.*

Par MM. Lamé et Clapeyron,
Colonels du génie au service de Russie.

(Lu par M. Lamé à l'Académie des Sciences, séance du 10 mai 1830.)

L'observation ayant appris que la température intérieure du globe terrestre augmente à mesure que l'on s'éloigne de sa surface, il est permis de croire que cette température devient telle, à une certaine profondeur, que la matière du globe s'y trouve à l'état de fusion.

C'est sous ce point de vue que nous avons envisagé, M. Clapeyron et moi, le refroidissement séculaire du

globe ; nous nous sommes donc proposé de déterminer les circonstances physiques et variables qui se présenteraient dans les différentes parties d'une sphère, d'abord liquide, qui se refroidirait dans l'espace et se solidifierait successivement à partir de sa surface. Pour simplifier la question et la rendre abordable à l'analyse mathématique, nous avons supposé cette sphère composée d'une seule substance.

Les lois du refroidissement de la terre, dans l'hypothèse de la fluidité actuelle de son noyau intérieur, paraissent différer essentiellement de celles qui régissent le refroidissement d'un globe entièrement solide. Cette différence tient à ce que la fonction qui exprime la température d'un point quelconque de la partie solide, à une certaine époque, se trouve combinée implicitement, dans les équations différentielles de la question, avec la fonction qui exprime l'épaisseur variable de cette croûte.

En effet, outre l'équation différentielle connue qui lie les températures des différens points de la partie déjà solidifiée, et l'équation à la surface extérieure et fixe, qui reste aussi la même que dans les autres questions de la théorie de la chaleur, il existe une troisième équation différentielle à la surface intérieure et mobile qui sépare les parties solide et liquide. On établit, par cette équation, que le flux de chaleur qui traverse la surface mobile pendant un temps infiniment petit est précisément égal à la quantité de chaleur abandonnée par la portion de liquide qui s'est solidifiée pendant cet élément du temps ; cette dernière équation contient évidemment, outre la fonction qui exprime les températures, une nouvelle fonction qui représente l'épaisseur de la partie

solide. Enfin, une quatrième équation, en quantités finies, exprime qu'à la surface de séparation de la croûte solide et du noyau liquide, quelle que soit sa position, la température est constamment égale à celle de la congélation ou de la solidification du liquide intérieur; cette dernière relation, qui complète les équations nécessaires pour que la question physique soit bien définie, et qui remplace en quelque sorte l'équation à l'état initial, renferme encore implicitement les deux fonctions dont nous venons de parler.

Les méthodes employées jusqu'à présent, dans la théorie analytique de la chaleur, nous semblent insuffisantes pour déterminer simultanément les deux fonctions qui se présentent ici, ou pour intégrer complètement les équations différentielles d'après les circonstances données de la question physique. En essayant de lever ces difficultés, nous sommes parvenus, M. Clapeyron et moi, à résoudre complètement un cas particulier qui nous semble devoir éclaircir la route à suivre pour trouver une solution plus générale.

Voici l'ensemble total des hypothèses qui particularisent le cas que nous avons traité :

Nous supposons : 1° que le globe, dont nous considérons la solidification et le refroidissement, est composé d'une seule substance; 2° que la croûte qui se forme à sa surface a encore une épaisseur assez petite, relativement au rayon total, pour qu'on puisse, sans erreur sensible, substituer dans le calcul, au cas présent, celui d'une masse liquide homogène terminée par un plan au-dessous duquel la croûte solide augmenterait successivement d'épaisseur; 3° enfin nous supposons que la température

de la surface extérieure est constamment zéro pendant toute la durée du refroidissement, et que celle de la surface sphérique mobile, qui sépare la croûte solide de la masse liquide, est constamment à la température de congélation de ce liquide. (Voyez, dans la note ci-après, les équations différentielles de cette question particulière et leurs intégrales complètes.)

On trouve alors que, dans toutes ces circonstances, l'épaisseur de l'enveloppe solide doit augmenter proportionnellement à la racine carrée du temps écoulé depuis le commencement de la solidification. On trouve aussi que la loi des températures de la croûte est proportionnelle à l'intégrale de l'expression différentielle $e^{-u^2} du$, la limite inférieure de cette intégrale étant zéro, et la limite supérieure étant le produit de deux facteurs, dont l'un est un coefficient constant, et l'autre la distance du point considéré au-dessous de la surface extérieure, divisée par la racine carrée du temps.

On conclut encore de là que, près de la surface extérieure, le flux de chaleur, ou le rapport de l'accroissement de la température à celui de la profondeur, est égal à une quantité constante divisée par la racine carrée du temps, en sorte que si l'on connaissait la conducibilité intérieure, la capacité pour la chaleur, la densité de la substance solide qui forme la croûte, et en outre l'excès de la température constante du liquide intérieur sur celle de la surface extérieure, la quantité de chaleur que ce liquide dégage en se congelant, enfin le rapport de l'accroissement de la température à celui de la profondeur, à une certaine époque et près de la surface; la relation précédente permettrait de déterminer le temps

écoulé depuis l'apparition de la croûte à la surface de la sphère liquide.

D'après ces résultats, si l'on pouvait supposer que la terre est dans le cas du globe que nous venons de considérer, c'est-à-dire : 1° que cette terre était primitivement liquide et sensiblement homogène; 2° qu'elle se refroidit dans l'espace, et se solidifie successivement à partir de la surface; 3° que la croûte déjà formée n'a pas encore acquis de nos jours une épaisseur considérable relativement au rayon terrestre; 4° enfin que la surface extérieure a acquis rapidement une température moyenne sensiblement constante; on pourrait dire que l'épaisseur de la partie solide qui recouvre notre globe augmente proportionnellement à la racine carrée du temps qui s'est écoulé depuis le commencement de sa solidification. De plus, on verra facilement que la connaissance de la valeur numérique de ce temps, ou de l'âge de la partie solide de notre globe, dépendrait uniquement, dans ces hypothèses, des valeurs numériques de plusieurs coëfficiens qui pourraient être aisément obtenues par l'expérience.

Equations différentielles.

NOTE.

Soit v la température d'un point quelconque de la croûte solide, situé à une profondeur x au-dessous de la surface, à une époque quelconque t. Cette fonction $v = f(x, t)$, de x et de t devra : 1° vérifier une équation aux différentielles partielles de la forme $\frac{dv}{dt} = k \frac{d^2 v}{dx^2}$, en supposant que la profondeur x est toujours peu de chose par rapport au

rayon de la sphère ; v devra de plus devenir nul, quel que soit t, pour $x=o$,

Soit $z=F(t)$ l'épaisseur variable de la croûte ; cette fonction du temps seulement devra vérifier l'équation en quantités finies ; $\alpha=f(z, t)$, dans laquelle α représente la température, supposée constante, du liquide intérieur, et $f(z, t)$ la fonction inconnue, $v=f(x, t)$ correspondant à $x=z$.

Enfin la fonction v, de deux variables x et t, et la fonction z, de t seulement, devront satisfaire simultanément à une équation de la forme : $\frac{dz}{dt}=l\frac{dv}{dx}$, pour $v=\alpha$, ou $x=z$. Cette équation exprime que le flux de chaleur qui traverse, dans un temps infiniment petit, la surface de séparation des parties solide et liquide, est précisément égal à la quantité de chaleur abandonnée par la portion de liquide qui s'est solidifiée pendant cet élément du temps.

Les coefficiens k et l contiennent les nombres qui expriment la conducibilité, la capacité pour la chaleur, la densité de la croûte solide, enfin la quantité de chaleur dégagée par la solidification de la substance considérée. Il est aisé de former les coefficiens k et l au moyen de ces nombres spécifiques.

Intégrales complètes.

Soit $v=f(y)$, $y=\frac{x}{\sqrt{t}}$; l'équation $\frac{dv}{dt}=k\frac{d^2v}{dx^2}$ sera satisfaite si l'on a : $k\frac{d^2v}{dy^2}+\frac{y}{2}\frac{dv}{dy}=o$, ou

$$v=A\int e^{-\frac{y^2}{4k}}dy+B.$$

Si l'on veut que $v=o$, pour $x=o$, ou $y=o$, quel que soit t, il suffira de poser :

$$v=A\int_{o}^{\frac{x}{\sqrt{t}}} e^{-\frac{y^2}{4k}}\,dy.$$

Soit $z=\beta\sqrt{t}$, ou $\frac{z}{\sqrt{t}}=\beta$, β étant une quantité constante ; les deux équations : $\alpha=f(z,t)$, $\frac{dz}{dt}=l\frac{dv}{dx}$, exigeront que l'on ait :

$$Ale^{-\frac{\beta^2}{4k}}=\frac{\beta}{2},\ A\int_{o}^{\beta} e^{-\frac{y^2}{4k}}\,dy=\alpha.$$

Ces deux équations donneront les valeurs constantes de A et β. Ces constantes une fois déterminées, on aura, pour les fonctions v et z, satisfaisant à toutes les conditions demandées :

$$v=A\int_{o}^{\frac{x}{\sqrt{t}}} e^{-\frac{y^2}{4k}}\,dy,\ z=\beta\sqrt{t}.$$

L'équation : $\frac{dv}{dx}=\frac{Ae^{-\frac{x^2}{4kt}}}{\sqrt{t}}$, donne, pour $x=o$:

$\left(\frac{dv}{dx}\right)=\frac{A}{\sqrt{t}}$, équation qui donne lieu à des conséquences remarquables.

Recherches *diverses*;

Par MM. Vöhler et Liebig.

Sous-chromate de plomb.

L'on connaît le mode de préparation de ce composé par la voie humide. La découverte en est due à M. Dulong. Il ne paraît pas qu'on puisse l'obtenir de cette manière avec une belle couleur rouge de cinabre ; il n'acquiert qu'une nuance d'orange foncée, assez belle cependant pour pouvoir être employée en teinture.

Nous avons trouvé que, en fondant du chromate neutre de plomb avec du nitrate de potasse, l'on pouvait obtenir du sous-chromate d'un aussi beau rouge que le meilleur cinabre. On fait fondre du salpêtre à une faible chaleur rouge, et l'on y projette par petites portions du chromate de plomb pur. A chaque addition de chromate il se produit une forte effervescence due au dégagement de gaz, et la masse devient noire, parce que le rouge de chrome (comme on pourrait appeler le sel basique en langage technique) paraît noir tant qu'il est chaud. On continue à ajouter du jaune de chrome jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que peu de salpêtre non décomposé. Il faut toujours avoir soin de ne pas trop chauffer le creuset, parce qu'à une trop forte chaleur la couleur perd de sa beauté et devient brunâtre. Alors on laisse le creuset en repos pendant quelques minutes, pour que le rouge de chrome, qui est pesant, ait le temps de se déposer, et l'on décante la masse saline

encore liquide, composée de chromate de potasse et de salpêtre. Cette masse peut servir ensuite à la préparation de nouveau chromate de plomb. On traite par l'eau le rouge de chrome resté dans le creuset, et, après l'avoir bien lavé, on le sèche. Il est essentiel de ne pas laisser long-temps la dissolution saline en contact avec la poudre rouge, celle-ci perdant par là de son éclat et prenant une teinte orangée. Mais la poudre se dépose tellement vite, vu sa pesanteur et son état cristallin, que l'on obvie facilement à cet inconvénient par des décantations multipliées. Le rouge de chrome ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre d'un superbe rouge de cinabre; quand on l'examine à la lumière du soleil, on le trouve composé de petites paillettes cristallines : sans aucun doute il remplacera entièrement le cinabre dès qu'on pourra l'obtenir à meilleur marché.

Le chromate de plomb jaune se dissout en grande quantité dans une dissolution concentrée et bouillante de potasse caustique. Au bout de quelques jours, cette dissolution laisse déposer des groupes de cristaux rouges composés de feuillets minces qui sont formés de chromate de plomb basique, et non de chromate neutre, comme on l'a indiqué (3e vol., p. 221 des *Annales de Poggendorf*).

Protoxide de cuivre.

La méthode la plus simple et la plus facile d'obtenir le protoxide de cuivre pur est la suivante : On dissout le cuivre dans l'acide hydrochlorique, auquel on ajoute peu à peu de petites portions d'acide nitrique : ensuite

on évapore jusqu'à siccité, et l'on chauffe le chloride obtenu jusqu'au point de fusion. Il est ainsi transformé en chlorure brun cristallin. L'on en fait fondre ensuite 10 parties avec 6 part. de carbonate de soude anhydre, dans un creuset couvert et à une faible chaleur rouge. On traite la masse par l'eau pour dissoudre le sel marin formé ; le protoxide de cuivre se sépare sous forme d'une poudre d'un beau rouge, non cristalline, qu'on lave et que l'on sèche.

Si l'on ajoute du sel ammoniac au mélange ci-dessus, tout le chlorure est réduit, comme il est facile à prévoir, en cuivre métallique qui se sépare très-divisé et sous forme spongieuse, quand on dissout la masse dans l'eau.

Titanate de fer.

Dans le but de chercher une méthode plus commode pour extraire l'acide titanique du titanate de fer (titaneisen), l'on fondit le minéral bien pulvérisé avec plusieurs fois son poids de chlorure de calcium à une forte chaleur rouge. Il s'échappa constamment par les joints du creuset couvert, du chlorure de fer, qui rendit blanche et brillante la faible flamme du charbon, et déposa sur les parois du creuset un sublimé d'oxide de fer possédant l'éclat métallique. La masse noire et fondue, restée dans le creuset, fut traitée par l'eau ; celle-ci enleva le chlorure de calcium avec beaucoup de chlorure de fer ; mais le résidu n'était pas du titanate de chaux pur ; la plus grande partie du titanate de fer était convertie en une substance noire composée de petites aiguilles cristallines très-brillantes. On la fit

digérer avec de l'acide hydrochlorique concentré, pour enlever le titanate de fer non décomposé, ainsi que la chaux, et on la lava ensuite avec de l'eau.

Les aiguilles cristallines sont d'un bleu d'acier très-foncé, extrêmement brillantes et entièrement opaques. Elles ont souvent plus d'une ligne de longueur, mais elles sont tellement déliées, que l'on ne peut découvrir que deux de leurs faces, les autres ayant disparu pour ainsi dire. Elles ne sont pas attirées par l'aimant, ou si elles paraissent l'être, cela est dû au titanure de fer mélangé.

Cette substance ne s'altère pas par la calcination au contact de l'air, et ne perd rien de son éclat. Elle est également inaltérable par la calcination dans le chlore gazeux. Elle n'est dissoute ni par l'acide hydrochlorique, ni par l'acide sulfurique concentrés et bouillans; mais elle se dissout facilement à la chaleur rouge dans le sulfate acide de potasse fondu; elle prend alors une couleur jaune, et ne donne pas sensiblement d'acide sulfureux. On dissout la masse entièrement par l'eau, et l'on trouve dans la dissolution de l'acide titanique et de l'oxide de fer. Il paraît résulter de l'ensemble de ces propriétés, que la substance cristalline, produite en même temps que du chlorure de fer, par la fusion avec du chlorure de calcium, est du titanate de peroxide de fer, provenant de l'oxide qui est toujours mêlé en grande quantité avec le titanate d'oxidule naturel. Le titanate de protoxide de fer employé pour ces essais venait en partie d'Egersund en Norwège, en partie d'Ilmensée en Sibérie. Ce dernier était cristallisé.

Si l'on ajoute du charbon au mélange du mi-

néral avec le chlorure de calcium, il paraît que par la fusion tout le fer qui s'unit au chlore est réduit à l'état métallique; car la masse fondue ne se dissout dans l'acide hydrochlorique qu'en dégageant beaucoup d'hydrogène; elle laisse alors pour résidu une poudre cristalline d'un brun rougeâtre, qui est de l'acide titanique impur.

Protoxide de fer.

L'heureux succès de la méthode indiquée plus haut pour obtenir le protoxide de cuivre avait fait espérer que l'on pourrait de la même manière produire du protoxide de fer, qui n'a pas pu être isolé jusqu'à présent. A cet effet, l'on avait préparé du chlorure de fer sublimé, en calcinant du fil de fer dans le gaz acide hydrochlorique. Ce chlorure, cristallisé en écailles blanches micacées, fut fondu à une faible chaleur rouge avec du carbonate de soude anhydre. Cette masse étant traitée par l'eau, il resta une poudre pesante et d'un noir de charbon.

Ce corps noir était fortement attiré par l'aimant, et se dissolvait dans l'acide muriatique sans dégagement de gaz. Cependant ce n'était pas du protoxide de fer, mais un mélange de protoxide et de deutoxide, comme on s'en est assuré par l'augmentation de poids qu'il éprouve pour passer à l'état d'oxide brun, par la calcination au contact de l'air.

La dissolution de ce corps dans l'acide muriatique est jaune : quand on y verse de l'ammoniaque, il se forme un précipité noir, qui paraît brun lorsqu'il est plus divisé : on peut le filtrer et le laver sans qu'il change de

couleur à l'air, c'est-à-dire, sans qu'il passe à l'état d'hydrate d'oxide, comme l'on pourrait s'y attendre. Après la dessication, ce précipité est sous forme de morceaux cassans d'un brun noir. Il est d'un brun foncé quand on l'a pulvérisé. C'est l'hydrate de la combinaison de protoxide et de deutoxide qui redevient noir en perdant son eau par la chaleur.

Cet hydrate possède une autre propriété inattendue, celle d'être attiré par l'aimant aussi fortement que la combinaison intermédiaire (ou que le minerai de fer magnétique). Cet effet a lieu immédiatement après la précipitation. Si l'on plonge une barre magnétique dans le liquide pendant que le précipité y est encore en suspension, une grande partie de celui-ci se rassemble autour, et l'entoure comme un fourreau.

Le fer magnétique se comporte, sous ce rapport, exactement de même que la combinaison artificielle décrite plus haut. Ses cristaux furent dissous, à l'abri du contact de l'air, dans l'acide muriatique, et l'on précipita la dissolution jaune par l'ammoniaque. On obtint le même précipité noir, qui ne s'oxida pas davantage à l'air, et était également magnétique.

L'on sait que le précipité blanc, formé par un alcali dans un sel de protoxide de fer, devient noir quand on le fait bouillir avec le liquide, et l'on paraît admettre que ce précipité est du protoxide de fer anhydre : c'est une erreur ; ce corps est également un hydrate de protoxide et de deutoxide qui se forme par le contact de l'air pendant l'ébullition.

L'hydrate blanc de protoxide de fer n'est pas magnétique, du moins tant qu'il se trouve sous le liquide. Ce

fait paraît assez surprenant, si l'on admet que, dans les combinaisons magnétiques d'oxides de fer, la propriété d'attirer l'aimant dépend de la quantité de protoxide de fer qu'elles contiennent. D'après ce raisonnement, l'hydrate de protoxide devrait être plus magnétique que celui de l'oxide intermédiaire; cependant le protoxide seul ne paraissant pas être plus magnétique que le peroxide seul, on pourrait tirer de là la conclusion que la propriété magnétique, plus énergique, vient d'un état particulier de combinaison entre le protoxide et le peroxide (à l'état de fer magnétique ou de fer sulfuré magnétique, qui lui est analogue (1)). On pourrait s'expliquer ce phénomène, quoique d'une manière moins satisfaisante, en admettant que le précipité formé dans une dissolution de proto et de deutoxide ne soit pas un hydrate de la combinaison intermédiaire, mais un mélange d'oxide de fer avec du protoxide *anhydre*, auquel seul serait due la propriété magnétique.

Protoxide de manganèse.

Par la méthode d'Arfwedson, qui consiste à chauffer du carbonate de manganèse dans l'hydrogène, on obtient le protoxide d'une manière sûre et facile. Aussi serait-il inutile de décrire le mode de préparation suivant, si,

---

(1) Le fer se comporte d'une manière analogue dans ses combinaisons avec le soufre. Le sulfure correspondant au protoxide (F. S.) n'est pas magnétique, ainsi que l'a observé Henri Rose, pendant que le fer sulfuré magnétique qui contient beaucoup plus de soufre, l'est à un haut degré.

tout aussi facile à exécuter, il n'avait, outre cela, l'avantage de produire un protoxide inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Cette méthode consiste à mêler ensemble du chlorure de manganèse fondu et du carbonate de soude, et de faire fondre ce mélange à une chaleur rouge. En traitant la masse par l'eau, on obtient le protoxide de manganèse d'un gris verdâtre.

Nickel.

L'on sait que Richter a mis le nickel au rang des métaux nobles, parce qu'il trouva que son oxide se réduisait à la chaleur d'un four à porcelaine. Plus tard, L. Gmelin attribua cette réduction *per se* à la présence du gaz oxide de carbone dans le fourneau, et assigna la même cause à la réduction de l'oxide de fer dans le four à porcelaine que Proust avait observée. En effet, il devait paraître contradictoire qu'un métal, qui s'oxide aussi facilement que le nickel, par la calcination au contact de l'air, qui brûle dans le gaz oxigène avec dégagement de lumière, et est même susceptible de s'enflammer spontanément à la température ordinaire quand il est très-divisé, pût être réduit de son oxide, par la seule action d'une forte chaleur. Néanmoins, il ne paraît pas que l'on ait fait un essai direct à ce sujet, quoique l'on ait eu souvent l'occasion d'observer que, dans la réduction du nickel dans des fours à porcelaine sans le concours du charbon, on obtenait toujours d'autant moins de métal que le creuset était mieux fermé. Les expériences suivantes suffiront sans doute pour justifier l'opinion, que la réduction du nickel *per se* n'est qu'appa-

rente, et qu'en effet elle n'est due qu'à l'oxide de carbone qui se dégage dans le fourneau.

Deux portions égales d'oxide de nickel, également pures et traitées de la même manière, furent placées dans deux creusets, que l'on exposa ensemble à la chaleur la plus intense du four à porcelaine. L'un des creusets n'était couvert que légèrement ; tandis que l'autre était enduit intérieurement et extérieurement d'un lut vitrifiable par la chaleur ; non-seulement il était recouvert d'un creuset plus petit, rendu également imperméable à l'air ; mais il était encore placé dans un autre de plus grande dimension, également recouvert d'un second et bien luté. L'intervalle était comblé par du sable fin. Quand ces creusets sortirent du four après la calcination, c'est-à-dire, après un feu de 18 heures, l'on trouva dans celui qui n'avait pas été luté près de 5 gram. de régule de nickel blanc et malléable, incrusté dans beaucoup d'oxide fondu et non réduit. Par contre, on ne trouva dans le creuset luté que de l'oxide fondu, ou ne renfermant que quelques petits globules de métal, de la grosseur de têtes d'épingles ; et leur réduction prouve seulement qu'il n'est pas possible de rendre un creuset d'argile imperméable aux gaz pendant un feu si violent et si long-temps soutenu.

Mémoire *sur le Principe gélatineux des fruits, précédé de quelques Expériences sur le jus de groseille;*

Par Mr Henri Braconnot,
Correspondant de l'Institut.

Tout ce qu'on sait sur la substance désignée depuis long-temps sous le nom de gelée, se réduit à un si petit nombre de faits inexacts, qu'on peut dire que sa véritable nature est encore inconnue. Cependant comme principe universellement répandu dans les végétaux, il mérite essentiellement de fixer l'attention des physiologistes, car il semble que c'est avec lui que la nature travaille à l'ébauche des plantes, et qu'après avoir subi diverses transformations pendant toute la durée de leur croissance, il est mis en réserve avec une sage économie dans les organes pour servir à la nutrition de nouveaux individus de la même espèce.

Lorsque j'ai fait connaître les propriétés de l'acide pectique, il m'a semblé qu'il avait de l'analogie avec la matière gélatineuse des fruits. M. Vauquelin n'a point trouvé de différence entre ces deux substances dans un mémoire sur l'acide pectique et la racine de carotte, dans lequel on trouve des assertions erronées qui font voir que cet habile chimiste n'a pas vu par lui-même tous les faits qui y sont mentionnés. Toutefois on ne peut disconvenir que l'acide pectique ne soit à peu près insoluble dans l'eau, tandis que la gelée muqueuse des fruits qui n'est point acide se trouve abondamment dissoute dans leurs sucs. Ces deux corps ne sont donc point identiques.

Avant de commencer l'étude des propriétés du principe gélatineux des fruits, et pour m'y préparer, j'ai cru devoir préalablement faire quelques expériences sur le jus de groseille.

Expériences sur le jus de groseille.

Le jus de groseille (Ribes rubrum) a déjà fait l'objet des recherches de beaucoup d'observateurs, parmi lesquels on peut citer MM. Proust, John, Henry, Guibourt, Payen, Berard, etc.; mais ces chimistes ne sont point d'accord entr'eux sur la nature de la substance gélatineuse qu'il renferme. Des groseilles rouges entières ont été soumises à l'action graduée d'une presse dans un double sac de toile ; il en est sorti un liquide limpide qui s'est comporté ainsi qu'il suit avec les réactifs.

Les acides minéraux, même après un long séjour, n'ont troublé en aucune manière la transparence de ce jus : il ne contient donc point de caséum ni de matière glutineuse ou albumineuse que l'on a supposé gratuitement dans tous les fruits. L'infusion de galles n'en trouble point non plus la transparence, parce que la matière azotée particulière qu'il contient forme avec le tannin une combinaison très-soluble dans les acides affaiblis ; mais si on sature préalablement le suc avec de l'ammoniaque, le tannin y produit alors un dépôt assez abondant qui paraît entraîner en partie la matière gélatineuse, car la liqueur surnageante n'est plus que faiblement précipitée en gelée par l'alcool.

Le jus de groseille saturé d'ammoniaque et abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures ne change point

d'état. Si dans cette liqueur on verse du chlorure de calcium ou un acide minéral, ils n'y produisent aucun changement remarquable et il ne s'en sépare aucun indice de gelée, preuve évidente que le jus de groseille ne contient point d'acide pectique. Mais ce suc récent se comporte d'une tout autre manière avec les alcalis fixes et les terres alcalines. Si on le sature avec de la potasse et qu'on y verse ensuite un acide, celui-ci en sépare aussitôt une masse transparente, volumineuse et insoluble d'acide pectique.

Le jus de groseille rouge saturé partiellement par la potasse ou par son carbonate et abandonné à lui-même se prend bientôt en une seule masse de gelée, laquelle, égouttée sur un linge, laisse passer une liqueur presque incolore qui n'est pas du tout coagulée par l'alcool. Cette masse de gelée est du pectate de potasse ; redissoute dans l'eau chaude elle donne avec les acides un coagulum excessivement abondant d'acide pectique : d'où il paraît résulter que celui-ci est le produit du plus léger contact de la potasse ou de son carbonate sur le principe gélatineux des fruits.

Si on sature en partie ou en totalité du jus de groseille avec un peu d'hydrate de chaux, la liqueur ne tarde point à se prendre en une masse de gelée transparente et tremblante qui se moule sur le vase. Cette gelée, qui paraît être du pectate de chaux, est insoluble dans l'eau bouillante et dans l'ammoniaque, mais elle se dissout à l'aide de la chaleur dans le carbonate de soude en laissant du carbonate de chaux.

Le jus de groseille saturé par du carbonate de chaux ou du carbonate de magnésie à l'aide d'une douce cha-

leur se fige aussi en refroidissant en une seule masse de gelée homogène.

L'eau de baryte forme instantanément dans ce jus un magma gélatineux d'un blanc mat extrêmement abondant. Le nitrate de baryte le coagule, peu de temps après le mélange, en une masse de gêlée transparente.

Le jus de groseille surchargé par la chaleur de sulfate de soude ou de chlorure de sodium, conserve sa liquidité et fournit par le refroidissement des cristaux de ces sels sans qu'il se produise la moindre trace de gelée qui est aisément obtenue comme on le sait avec le sucre.

Le chlorure de calcium, le sulfate de chaux, le sulfate d'alumine, le silicate de potasse, n'occasionnent point de changement appréciable dans le jus de groseille.

Le sulfate de fer peroxidé n'y produit non plus aucun trouble, même lorsqu'on ajoute de la potasse au mélange.

Le sublimé corrosif y forme un léger précipité qui paraît être dû à la matière azotée.

Le nitrate d'argent, l'acétate de chaux, convertissent à la longue le jus de groseille en gelée.

L'acétate de plomb y détermine un magma abondant, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

L'oxalate d'ammoniaque y forme un léger sédiment d'oxalate de chaux.

Les sucs des autres fruits, tels que les prunes, les pommes et les abricots, essayés de la même manière, m'ont donné à peu près les mêmes résultats.

De la matière azotée contenue dans le jus de groseille.

Fabroni a supposé dans tous les sucs fermentescibles la présence de la substance végéto-animale trouvée par Beccari dans la farine de froment, mais il n'a fait aucune expérience décisive pour justifier son opinion, qui ne me paraît pas fondée, du moins pour tous les fruits.

Si après avoir précipité par l'alcool le principe gélatineux du jus de groseille on évapore la liqueur alcoolique, il en résulte un résidu syrupeux qui contient la matière azotée, le principe sucré et les acides libres.

Ce résidu, traité à différentes reprises par l'alcool rectifié, laisse la matière azotée impure, attirant l'humidité, fournissant après sa combustion une grande quantité de potasse et dont la solution aqueuse produit avec l'infusion de galles un précipité qui disparaît par un peu de vinaigre distillé.

Si on sature avec de la craie la liqueur syrupeuse suffisamment étendue d'eau, la matière animale se dépose en grande partie en même temps que les sels terreux, et la liqueur surnageante contenant le principe sucré n'est plus que médiocrement précipitée par le tannin.

L'ammoniaque sépare aussi cette matière animale du liquide syrupeux en y produisant un dépôt soluble dans les acides. Ce dépôt bien lavé produit du carbonate d'ammoniaque à la distillation et laisse un charbon difficile à incinérer qui fournit une cendre presque entièrement formée de phosphate de chaux. Mais cette matière animale n'est point entièrement précipitée par l'ammoniaque, car en versant de l'infusion de galles dans la liqueur

bien neutre, séparée du précipité, il s'en forme un second qui se redissout dans l'acide acétique affaibli. De la fibrine macérée dans cette liqueur s'est emparée du tannin, et par l'évaporation à siccité on a obtenu la matière azotée, mais il paraît qu'elle n'était pas encore exempte d'impuretés et surtout d'acide acétique.

Je n'insisterai pas davantage sur cette matière qui a besoin d'être examinée de nouveau, mais je ne dois pas passer sous silence un fait remarquable que m'a offert le liquide syrupeux bien privé, ainsi que je l'ai dit, de la matière gélatineuse par l'alcool. Étendu convenablement avec de l'eau, il a donné une liqueur limpide, laquelle, abandonnée pendant plusieurs jours à une température de 20°, n'a point subi la fermentation ; cependant il semblait renfermer les élémens nécessaires pour la produire : savoir, la matière azotée et le principe sucré. J'y ai fait dissoudre du sucre, et le mélange est resté comme auparavant dans la plus parfaite indifférence. Je me suis décidé à partager cette liqueur sucrée en deux parties égales, et j'ai ajouté à l'une d'elles de la matière gélatineuse non azotée ; alors la fermentation s'est établie rapidement et a donné une liqueur enivrante, tandis que l'autre moitié de la liqueur privée de matière gélatineuse est restée dans l'inaction. Il résulte de cette expérience que la matière azotée des groseilles privée du principe gélatineux, perd la faculté d'exciter la fermentation du sucre, et que la réunion de ces deux substances devient nécessaire pour l'effectuer ; ce qui est d'autant plus digne de remarque, que le principe gélatineux ne produit aucune effervescence vineuse avec le sucre.

De la fermentation du jus de groseille.

Afin de pouvoir comparer les principes contenus dans le jus de groseille récent avec ceux qui se séparent après la fermentation, je me suis procuré du jus de groseilles rouges, lequel en sortant de la presse était limpide, et s'est maintenu tel, jusqu'à ce que le mouvement fermentatif a commencé à se manifester (1). Alors s'est déposé successivement un sédiment très-divisé, qui a été séparé immédiatement après la fermentation par le moyen du filtre. La liqueur vineuse claire abandonnée à elle-même pendant deux jours, a fourni un second dépôt plus considérable que le premier et d'un aspect tout différent; bien lavés l'un et l'autre, ils ont été examinés chacun séparément.

Le premier de ces dépôts a donné à la distillation une grande quantité de carbonate d'ammoniaque et de l'hydrosulfate de cet alcali. Dans son état humide il est insoluble dans l'eau, dans les acides, et à peine dans les alcalis caustiques. Il m'a offert d'ailleurs toutes les propriétés que M. Thenard a attribuées au ferment. Si on compare cette

---

(1) Suivant M. Thenard, le suc de groseille est troublé par du ferment qu'il tient en suspension; mais ce trouble est plutôt dû à des débris pulpeux du fruit. J'ai cependant eu occasion d'observer que le suc de groseilles blanches, dans une maturité très-avancée, laissait déposer une gelée diaphane, ayant tout-à-fait l'aspect de l'acide pectique, mais qui n'en était pas, car, dissoute dans un peu d'eau ammoniacale, elle n'était point précipitée par les acides.

matière animale avec celle de la lie de vin, on trouve des différences très-notables, car celle-ci est aisément soluble dans les alcalis les plus affaiblis, ce qui n'a point lieu avec l'autre. J'avais supposé que cette différence pouvait provenir d'une plus grande proportion de phosphate de chaux dans le ferment de groseille, puisqu'il m'a donné après sa combustion le sixième de son poids de ce sel terreux; mais ayant voulu les séparer par l'acide hydrochlorique, le résidu ne s'est pas mieux dissous dans les alcalis. Au reste M. Gay-Lussac avait déjà annoncé que le ferment n'est point une substance identique.

Le second dépôt formé dans le jus de groseille n'était point dans un aussi grand état de division que le premier. Il avait un aspect gélatineux et rougissait le papier de tournesol après de nombreux lavages. Mis en ébullition avec de l'eau il ne lui a rien fourni de remarquable, et la liqueur ne s'est point prise en gelée en refroidissant. Traité avec de l'eau aiguisée d'ammoniaque, il s'y est dissous en grande partie, et de l'eau de chaux versée dans la liqueur en a séparé une gelée considérable de pectate de chaux. A la distillation il a fourni un produit moins ammoniacal que le premier dépôt et le résidu charbonneux brûlé a laissé une cendre blanche presque entièrement formée de phosphate de chaux. Il paraît donc que ce second dépôt était formé en grande partie d'acide pectique uni à de la matière azotée semblable à celle qui s'est séparée la première pendant la fermentation du jus de groseille. Mais ce dernier, après avoir donné naissance aux deux dépôts insolubles dont nous venons de parler, contenait encore de la matière azotée, qui m'a semblé identique avec celle que contient le jus

récent, car, comme lui, étant saturé par l'ammoniaque, il était précipité par l'infusion de galle.

J'ai cru remarquer dans le jus de groseille fermenté plus de matière azotée que dans le jus récent; mais de nouvelles recherches sont nécessaires pour admettre ou rejeter une semblable opinion. Elle me rappelle l'hypothèse de M. Astier d'après laquelle *le ferment est considéré comme une matière vivante formée d'animalcules qu'il suppose être les instrumens dont la nature se sert pour opérer la décomposition du sucre*. Ce qui paraît certain, c'est que le jus de groseille fermenté n'a plus d'action sur le sucre ; et cependant, si on l'expose à l'air, il s'altère peu à peu et se couvre d'une pellicule blanche, qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève. C'est à ce qu'il paraît une production organisée, ou si l'on veut une *existence d'essai* (1) que l'on rencontre souvent à la surface du vin en vidange, à laquelle on a donné le nom de fleur du vin. Or cette production recueillie et délayée avec de l'eau et du sucre le fait fermenter comme le meilleur ferment. Au reste il m'est bien démontré que ce dernier est, comme l'alcool et l'acide carbonique, un produit de la fermentation, laquelle paraît aussi détruire entièrement le principe gélatineux en le transformant en partie en acide pectique.

Examen des propriétés du principe gélatineux des fruits.

On connaît depuis long-temps l'existence d'une matière gélatineuse dans les fruits, mais on est peu d'accord

(1) Expression de M. Bory de Saint-Vincent.

sur ses propriétés. Vauquelin qui l'a rencontrée dans la casse et le tamarin a cru dans ces derniers temps qu'elle ne différait pas de l'acide pectique. John au contraire l'a supposée identique avec la bassorine. M. Guibourt a donné le nom de grossuline à un produit qu'il a obtenu du jus de groseille fermenté (1) ; mais comme il est le résultat manifeste d'une altération, on ne sera point surpris de son peu de ressemblance avec le principe dont je vais exposer les propriétés.

Le principe gélatineux peut être séparé de tous les fruits par le moyen de l'alcool qui le précipite sous la forme d'une gelée. Ainsi obtenu du jus de groseille nouvellement exprimé, il est peu considérable, si on a voulu ménager l'alcool ; mais en abandonnant à lui-même le mélange pendant un ou deux jours, toute la matière muqueuse se coagule en une masse de gelée tremblante qui ne demande plus qu'à être exprimée graduellement et bien lavée avec de l'alcool affaibli pour fournir le principe gélatineux dans un état de pureté suffisant.

Desséché il est en fragmens membraneux demi-transparens qui ressemblent à de la colle de poisson.

Ainsi desséché et plongé dans environ cent fois son poids d'eau froide, il s'y gonfle excessivement, à peu près comme la bassorine, et finit par s'y dissoudre complètement en donnant une masse de gelée homogène ayant l'aspect de l'empois, mais ne donnant aucune réaction bleue avec l'iode, et ayant une consistance assez ferme pour qu'elle ne puisse tomber en renversant le vase. En

---

(1) *Journal de Chimie médicale*, n° 1.

augmentant la quantité de l'eau froide et après une légère action, la dissolution offre encore une consistance épaisse mucilagineuse, analogue au mucus animal et dont l'aspect légèrement opalin paraît être dû à la présence d'une petite quantité de matière grasse.

L'eau à la température de l'ébullition paraît avoir moins d'action sur cette matière desséchée que l'eau froide. Elle se dissout aussi jusqu'à un certain point dans l'alcool très-affaibli bouillant, quoiqu'elle soit précipitée en gelée par ce liquide froid.

Le principe muqueux ou gélatineux des fruits bien purifié à l'alcool est fade et insipide et ne rougit point le tournesol. Il n'a point à beaucoup près les propriétés collantes de la gomme arabique.

Sa dissolution dans l'eau n'éprouve aucun changement de la part des acides et de l'ammoniaque ; mais une des propriétés les plus saillantes de ce corps, c'est d'être transformé en totalité et instantanément en acide pectique sous l'influence de la plus légère trace d'un alcali fixe ou d'une base alcalino-terreuse.

Que l'on ajoute un acide quelconque à la dissolution aqueuse de ce corps muqueux, il n'en résultera absolument aucun effet. Un léger excès de potasse ou de soude ne produira point non plus de changement apparent, quoiqu'il s'en soit fait un très-remarquable, car en versant ensuite un acide dans ce dernier mélange, il sera coagulé en une seule masse transparente d'acide pectique.

Si au lieu d'ajouter un petit excès de potasse ou de soude dans la dissolution du principe gélatineux on en verse un plus grand excès, alors toute la matière mu-

queuse se précipite aussitôt à l'état de sous-pectate alcalin.

Le carbonate de potasse transforme aussi cette matière en acide pectique ; mais le carbonate de soude ainsi que l'ammoniaque concentrée n'ont point cette propriété.

L'eau de chaux en excès précipite entièrement la matière muqueuse en flocons gélatineux insolubles, lesquels, lavés avec de l'eau acidulée, puis traités par l'eau bouillante, s'y dissolvent en partie, et un peu d'ammoniaque complète la dissolution. En ajoutant ensuite un acide à ce mélange, il se forme un dépôt gélatineux ; d'où il paraît que l'eau de chaux peut aussi convertir, du moins en partie, le principe gélatineux en acide pectique.

Si à la dissolution du principe gélatineux des fruits on ajoute un peu d'ammoniaque et qu'ensuite on y verse du chlorure de calcium, il se forme un précipité mucilagineux qui disparaît par l'addition d'un acide affaibli.

L'eau de baryte précipite entièrement la solution de la matière muqueuse en une gelée abondante de pectate de baryte. Le nitrate de baryte y produit aussi une gelée aussi considérable que la précédente, mais elle en diffère en ce qu'elle est entièrement soluble dans l'acide nitrique affaibli.

La solution de la même matière mise en ébullition avec de la magnésie caustique n'est point coagulée ; mais en l'évaporant jusqu'à siccité et traitant le résidu par l'acide hydrochlorique, il reste une matière gélatineuse qui est de l'acide pectique.

Le principe gélatineux des fruits n'est point précipité par le chlorure de calcium, l'acétate de chaux, le sulfate de chaux, le carbonate acide de chaux, le sulfate d'alu-

mine ; il en est de même avec les chlorures de mercure, de platine et d'étain, le nitrate d'argent, le silicate de potasse, le sulfate de sel protoxidé, le sulfate de zinc, l'acétate de manganèse, l'émétique, le chromate de potasse ; mais il est précipité en masses gélatineuses solubles dans l'acide nitrique affaibli par les sels solubles de baryte et de strontiane, l'acétate de plomb, le nitrate de cuivre, les nitrates de mercure, le sulfate de nickel, l'hydrochlorate de cobalt.

Le sulfate de fer peroxidé et le sulfate de glucine y produisent aussi des masses de gelée solubles dans un petit excès du précipitant ; mais il n'est point affecté par l'infusion de galle.

Ce principe gélatineux, ainsi que la matière azotée des groseilles, ne peuvent, dans leur état d'isolement, déterminer la fermentation du sucre ; mais elle a lieu dès qu'ils sont réunis. En faisant fondre du sucre dans la solution du principe gélatineux, il en résulte une gelée imparfaite qui finit par devenir filante.

A la distillation, le principe gélatineux fournit sans se fondre de l'huile empyreumatique et un produit acide rougissant fortement le tournesol, dans lequel je n'ai pu reconnaître la présence de l'ammoniaque. Il reste un charbon fort abondant, lequel laisse après sa combustion une cendre jaunâtre formée de carbonate de chaux, de sulfate de chaux, d'oxide de fer et de phosphate de chaux.

Traité par l'acide nitrique il fournit, comme l'acide pectique et la plupart des gommes, des acides mucique et oxalique, et à peine des traces de jaune amer.

L'acide hydrochlorique chauffé avec la dissolution de

cette matière muqueuse détermine une réaction qui fait prendre au mélange une belle couleur rouge, et il se forme une matière floconneuse de la même couleur insoluble dans l'ammoniaque.

D'après les propriétés que je viens d'exposer, on voit que le mucilage gélatineux des fruits ne peut être confondu avec un autre corps; il faut donc le désigner par un nom spécifique; celui de gelée ou de gélatine végétale ne peut lui convenir, puisqu'il a été appliqué par M. Berzélius à une substance azotée fort différente de celle que je viens de décrire; comme cette dernière se présente dans ses diverses combinaisons sous l'aspect d'un coagulum gélatineux et que d'ailleurs on peut la transformer aisément en acide pectique, je propose de l'appeler *pectine*. J'ai constaté son existence dans les prunes, les pommes, les abricots et autres fruits; mais après sa dessication elle a exigé quelquefois une immersion dans l'eau pendant quelques jours pour s'y dissoudre, ce qui est un indice d'impureté.

Le mucilage de graine de lin ainsi que la gomme adraganthe ne m'ont point offert les propriétés qui caractérisent la pectine. Puisque sous l'influence de la potasse ou de la chaux cette substance se transforme si aisément en acide pectique, on peut supposer que ce dernier est souvent un produit de l'opération; mais on ne doutera point qu'il n'existe aussi tout formé dans plusieurs parties des plantes, car, suivant la judicieuse observation de Vauquelin, le développement des acides végétaux a, dans un grand nombre de cas, pour cause principale, la présence des alcalis. Au surplus j'ai déjà signalé l'existence du pectate de chaux dans quelques écorces, et en

soumettant la Ballota nigra ou fœtida à quelques essais, elle m'a fourni une grande quantité de pectate de potasse (1).

J'ai tout lieu de croire que la pectine ne diffère pas sensiblement du mucilage gélatineux qui suinte entre

---

(1) La ballote fétide croît abondamment sur le bord des chemins; son amertume est extrême; cependant elle ne figure point dans notre Matière médicale, quoique les habitans du Gotland s'en servent, dit-on, comme d'une panacée dans toutes leurs maladies. Cette plante m'a fourni :

Une matière très-amère, destructible par la chaleur;
Du pectate de potasse en grande quantité;
Du malate de potasse;
Du chlorure de potassium;
Du sulfate de potasse;
Une matière résineuse;
Et des phosphates de magnésie et de chaux.

Ce résultat ne doit point être considéré comme une analyse exacte, car je n'avais pour but dans cet examen que la recherche d'une matière anti-fébrile, analogue à la salicine. Quant à celle-ci, puisque l'occasion se présente, je dois dire qu'il me paraît moins convenable de l'employer contre la fièvre, à l'état de cristaux, que de faire usage tout simplement de la décoction des écorces qui la renferment, puisque d'abord on est bien sûr de les rencontrer toujours partout sans être falsifiées, et que d'ailleurs ces écorces contiennent aussi une petite quantité d'un principe tonique astringent et fébrifuge, placé fort à propos comme auxiliaire à côté de la salicine pour aider son action.

l'écorce et le corps ligneux, ou du cambium de Duhamel, matière première dans laquelle se développent les premiers linéamens de l'organisation végétale.

Sur *le Traitement métallurgique de la galène ;*

Par Mr P. Berthier.

La galène se trouve rarement pure dans les mines ; elle est habituellement accompagnée de gangues diverses, parmi lesquelles on doit distinguer, comme les plus importantes, le quarz , le sulfate de baryte , la pyrite pure ou arsenicale et la blende ; quelquefois les gangues étant mélangées en *parties séparées* d'un assez gros volume avec la galène , on peut les séparer assez exactement de celle-ci par la série d'opérations qui constituent ce qu'on appelle la *préparation mécanique*. Mais le plus souvent cette séparation ne peut s'opérer que d'une manière imparfaite, ou ne pourrait être obtenue qu'en perdant beaucoup de galène. Enfin il y a des cas où les gangues métallifères étant argentifères, tout comme le minerai de plomb, on est dans la nécessité de ne point chercher à les séparer de celui-ci. On a donc à traiter en grand tantôt de la galène à peu près pure , et tantôt de la galène mélangée avec une proportion plus ou moins grande de l'une ou de quelques-unes des gangues dont il a été fait mention. On voit, d'après cela, qu'il est important de connaître le rôle que jouent ces diverses substances. C'est ce que je me propose d'examiner dans cet article, en m'appuyant

sur les résultats de l'analyse que j'ai faite des principaux produits des mines de Conflans en Savoie, de Villefort (département de la Lozère), de Poulaouen (département du Finistère), d'Ems et d'Holzappel, dans le grand-duché du Rhin, et de Pongibaud (département du Puy-de-Dôme).

Je vais indiquer succinctement le mode de traitement que l'on pratique dans chacun de ces établissemens, et faire connaître la composition des produits les plus importans auxquels ce traitement donne naissance, et je m'arrêterai ensuite aux conséquences théoriques que l'on peut déduire des faits qui auront été exposés.

Conflans. — Le minerai que l'on traite à Conflans vient des mines de Pezey et de Macot; c'est de la galène presque pure et qui n'est mélangée que d'une petite quantité de pyrite et de sulfate de baryte. On le fond immédiatement au four à réverbère, et quand il a donné tout le plomb qu'on peut en obtenir par ce moyen, on repasse les scories au fourneau à manche. L'opération au four à réverbère dure 16 heures et se fait sur 1000 kil. de schlich. La matière est étendue sur la sole et on la grille pendant 5 heures à une chaleur faible et en la *retournant* trois fois pour amener toutes les parties au contact de l'air, puis on la chauffe pendant une heure ou deux assez fortement pour l'amener à l'état pâteux, afin que l'oxide et le sulfate de plomb qui se sont formés pendant le grillage réagissent sur la galène non décomposée et la désulfurent. Il en résulte du plomb d'œuvre très-riche en argent et mélangé de mattes plombeuses contenant quelques cent. de sulfure de fer, et une matte scoriforme sulfurée dans laquelle on a trouvé :

	(1)
Sulfure de plomb.....	0,56
Oxide de plomb.....	0,20
Plomb métallique.....	0,17
Sulfate de plomb.....	traces
Oxide de fer.....	0,06
Silice et sulfate de baryte....	0,01
	1,00

L'acide acétique bouillant en enlève tout l'oxide de plomb ; lorsqu'on la chauffe jusqu'à fusion dans un creuset, il s'en dégage du gaz sulfureux et elle se change en une matte métallique sans scories qui a tous les caractères du sous-sulfure de plomb, et qui est presque aussi ductile que du plomb pur à la partie inférieure. Elle donne à l'essai 0,68 de plomb et 0,0008 d'argent (1 once 2 gr. 16 grains au quintal, poids de marc), tandis que le plomb d'œuvre brut laisse, à la coupellation, 0,00212 de fin (3 onc. 3 gr. 10 grains au quintal). On peut considérer la matière scoriforme sulfurée qui reste dans le four à réverbère après la percée, soit comme un oxisulfure qu'une température plus élevée aurait décomposé, soit comme un mélange d'oxide et de sulfure n'ayant pas encore réagi l'un sur l'autre. Au lieu de déterminer cette réaction par un coup de feu suffisant pour mettre la matière en pleine fusion, on préfère la traiter alternativement par voie de réduction et d'oxidation. On la mêle avec du charbon et on la brasse pour réduire l'oxide de plomb, on grille le sulfure qui reste, etc. Ce traitement dure environ 5 heures. Enfin la matière ne fournissant plus de plomb par ce moyen, on y ajoute un

excès de charbon et on lui fait éprouver un violent coup de feu pendant une heure et demie. Les scories qui restent sur la sole sont noires, magnétiques et ressemblent à des scories de forge; elles sont composées de

	(2)
Silice	0,170
Oxide de plomb	0,160
Baryte	0,115
Protoxide de fer et fer métallique	0,535
Soufre	0,020
	1,000

Le soufre y est combiné avec du fer et en partie avec du plomb. La silice provient en grande partie de la sole et des parois du fourneau. Le fer est presque en totalité fourni par les outils qui se détériorent très-rapidement dans le travail. La baryte vient du sulfate.

Villefort. — Le minerai que l'on exploite aux environs de Villefort étant fort riche en argent, on ne le lave que très-imparfaitement pour ne rien perdre. Les schlichs donnent à l'essai 0,0028 à 0,0030 d'argent (4 onces $\frac{1}{2}$ à 5 onces au quintal, poids de marc) et ne contiennent qu'environ 0,60 de galène; la gangue est composée, pour les trois quarts, de matières pierreuses, et pour l'autre quart, de pyrites mêlées d'un peu de blende. On traite les schlichs en les grillant au four à réverbère sans chercher à en extraire du plomb et en fondant ensuite la matière grillée au fourneau à manche avec addition de fond de coupelle. On n'opère que sur 650 kil. à la fois. On étend le schlich sur la sole du four à réverbère, on le chauffe au rouge pendant 7 heures, en l'agitant toutes

les demi-heures avec des râbles en fer, on le chauffe ensuite plus fortement pendant 5 heures en continuant à l'agiter, et enfin on le soumet pendant 3 ou 4 heures à une chaleur suffisante pour le mettre en pleine fusion en le brassant plus vivement encore qu'au commencement du travail. Quand il est complètement fondu, on le fait couler sur l'aire de la fonderie et on jette de l'eau dessus pour le solidifier. Il ne s'en sépare que très-peu de plomb. La matière grillée est scoriforme, d'un blond foncé, assez dure et d'apparence à peu près homogène; elle se compose essentiellement de sous-silicate et de sous-sulfate de plomb et ne retient que très-peu de sulfure. Deux échantillons, dont le premier a été analysé par M. l'ingénieur Levallois, ont donné :

	(3)	(4)
Sulfure de plomb.....	0,045	0,000
Sulfate de plomb.....	0,190	0,110
Oxide de plomb.....	0,510	0,613
Oxide de fer.....	0,102	0,090
Oxide de zinc.....	0,014	0,010
Chaux et magnésie.....	0,024	0,032
Alumine.....	0,005	0,005
Silice gélatineuse.....	0,064	0,122
Sulfate de baryte.....	0,016	0,018
	0,970	1,000

Mais il paraît qu'habituellement la proportion du sulfate de plomb est moindre, et ne s'élève pas à plus de 0,08. Pendant tout le cours de l'opération, on a constamment pour but l'oxidation; tout l'art consiste à ne

pas la porter trop loin, afin qu'au moment où l'on pousse à fusion, il reste encore une quantité de galène suffisante pour réagir sur le sulfate de plomb et le changer en oxide. On a peine à croire, ainsi qu'on le prétend à Villefort, qu'il ne serait pas plus avantageux de donner le coup de feu plus tôt qu'on n'a coutume de le faire; car on conçoit qu'en saisissant le moment convenable, on pourrait obtenir du plomb métallique et une matière oxidée qui ne retiendrait presque pas de sulfate.

Le schlich grillé donne au fourneau à manche avec addition de fond de coupelle, du plomb presque sans mattes et des scories vitreuses d'un gris bleuâtre nuancé de brun, très-dures, bien fondues, qui, quand elles sont convenablement appauvries, ne renferment que 0,03 d'oxide de plomb environ; les scories riches et qui ont besoin d'être repassées au fourneau, sont composées, selon M. Levallois, de :

	(5)
Silice.....	0,408
Oxide de plomb.....	0,088
Protoxide de fer.....	0,270
Chaux.....	0,100
Baryte.....	0,076
Alumine.....	0,038
Magnésie.....	0,017
	0,997

La couche mince de matte qui surnage sur le bain de plomb renferme environ le tiers de son poids de sulfure de fer, 0,03 à 0,04 de sulfure de cuivre, une très-petite quantité de sulfure de zinc et de sulfure d'antimoine et

beaucoup de sulfure de plomb mélangé de plomb. Elle est fort riche en argent.

Poulaouen. — Dans la fonderie de Poulaouen on fond des minerais que l'on exploite sur le lieu même et qui donnent à l'essai 0,64 de plomb et 0,0004 d'argent (5 gros 20 gr. au quintal ancien), et d'autres qui viennent du Huelgoeth et qui par l'essai produisent 0,55 de plomb et 0,00115 d'argent (1 once 6 gr. 52 grains au quintal). On traite ces minerais au four à réverbère, tantôt par un procédé analogue à celui de Conflans, tantôt par le procédé dit *viennois*. Quand on suit la méthode de Conflans, les charges se composent de 800 kilogr. de minerai de Poulaouen et 500 kil. de minerai du Huelgoeth. On étend cette charge sur la sole, on la chauffe graduellement pendant 16 heures en l'agitant presque continuellement et on coule de temps à autre le plomb qui s'en sépare. La chaleur est d'abord maintenue au rouge-brun. La première percée se fait au bout de 7 heures; le plomb qu'elle produit contient 0,00175 d'argent (2 onc. 6 gr. 30 grains au quintal). Après cela on élève successivement la température en alimentant fréquemment la grille et en jetant des bûches dans le fourneau même sur le minerai; le charbon que laissent ces bûches agit en même temps comme réductif. Le plomb de la dernière coulée ne contient que 0,00085 d'argent (1 once 2 gr. 65 grains au quintal). Le bain de plomb est toujours recouvert d'une couche très-mince de mattes riches : on enlève ces mattes avec un ringard, dès qu'elles sont solidifiées, et on les jette immédiatement dans le fourneau; elles sont presque toujours mélangées de plomb et de scories. Deux échantillons ont donné à l'analyse :

	(6)	(7)
Sulfure de plomb.....	0,625 —	0,552
Sulfure de cuivre.....	0,040 —	0,004
Sulfure de fer.....	0,015 —	0,038
Sulfure de zinc.....	0,000 —	0,110
Plomb métallique.....	0,320 —	0,000
Scories.....	0,000 —	0,296
	1,000	1,000

A la fin de l'opération, il reste sur la sole du fourneau des scories que l'on désigne sous le nom de *crasses blanches*, et que l'on repasse au fourneau à manche avec diverses autres matières plombeuses. Ces scories sont à demi fondues, bulleuses, à cassure unie et matte, d'un gris très-foncé et mélangées çà et là de lamelles de sulfure de plomb. Elles font gelée avec les acides. Terme moyen elles donnent à l'essai 0,39 de plomb et 0,0002 d'argent (2 gros 41 gr. au quintal ancien). Un échantillon a été trouvé composé de :

	(8)
Silice.....	0,240
Oxide de plomb.....	0,300
Oxide de zinc.....	0,270
Oxide de fer.....	0,120
Sulfure de plomb.....	0,040
Sulfate de plomb.....	0,030
	1,000

Il est probable que le zinc ne s'y trouve pas ordinairement en aussi grande proportion.

Lorsqu'on opère par le procédé viennois, on mêle en-

semble 200 kil. de minerai de Poulaouen, 80 kil. de *terres rouges* argentifères venant du Huelgoeth, 20 kil. de fond de coupelle et 70 kil. de vieille féraille. On étend le tout sur l'aire d'un four à réverbère particulièrement destiné à cet usage ; on ferme les portes, on chauffe graduellement jusqu'à faire entrer la matière en pleine fusion, et dès que cela a lieu, ordinairement après 4 heures de feu, on ouvre le trou de percée pour faire la coulée. On obtient du plomb d'œuvre très-riche, des mattes ferreuses et des scories dites *mattes oxidées*, qui ne retiennent généralement que très-peu de plomb. On a trouvé dans les mattes :

	(9)
Proto-sulfure de fer.....	0,91
Sulfure de plomb.....	0,09
Sulfure de cuivre.....	traces
	1,00

Quelquefois elles renferment une quantité notable de phosphore ; cette substance provient des *terres rouges*, qui sont essentiellement composées de quarz et d'oxide de fer, mais qui contiennent en outre du phosphate de plomb, de la galène argentifère, de l'argent natif et de la blende.

Les scories dites *mattes oxidées* ressemblent à des scories de forges, et elles sont tantôt à cassure unie ou inégale, faiblement luisantes, tantôt entièrement cristallines et présentant à leur surface une multitude de cristaux prismatiques minces et allongés et très-éclatans. Elles sont presque toujours très-mélangées de mattes.

On en a analysé des échantillons choisis et purs, et on y a trouvé :

	Scorie compacte. (10)		Scorie cristalline. (11)
Silice	0,295	—	0,356
Protoxide de fer	0,650	—	0,418
Oxide de zinc	0,010	—	0,200
Oxide de plomb	0,025	—	0,004
Alumine	0,010	—	0,010
Chaux	0,010	—	0,010
	1,000		0,998

Dans le procédé viennois tel qu'on le pratique à Poulaouen, la désulfuration de la galène s'effectue par l'action de l'oxide de plomb que renferment les fonds de coupelle, par l'action d'une partie de l'oxigène du peroxide de fer contenu dans les terres rouges, et qui est ramené au minimum d'oxidation, enfin et surtout par l'action de la féraille. La consommation de celle-ci est considérable, mais cela vient de ce qu'elle est en partie rouillée et de ce que le schlich est mélangé de pyrites. On prétend que le minerai du Huelgoeth est trop pauvre et trop impur pour qu'il soit possible de le traiter par ce procédé.

La méthode viennoise est, comme on le voit, fort simple et n'exige que peu de main-d'œuvre ; mais elle occasione une consommation de combustible beaucoup plus grande que la méthode de Conflans, et elle n'est avantageuse que là où la féraille est à vil prix, le combustible commun et la main-d'œuvre fort chère.

On fond à la fois dans les fourneaux à manche des

matières plombeuses très-diverses ; il en résulte des scories vitreuses, noires, de deux sortes : les unes riches, et que l'on repasse au fourneau, sont très-fluides et coulantes ; les autres pauvres, et que l'on abandonne, sont visqueuses et s'attachent fortement aux ringards. Les unes et les autres, surtout les dernières, sont presque toujours mélangées d'une petite quantité de matte ferreuse. On les a trouvées composées comme il suit :

	Scorie riche. (12)		Scorie pauvre. (13)
Silice	0,352	—	0,348
Oxide de plomb	0,268	—	0,066
Protoxide de fer	0,200	—	0,350
Oxide de zinc	0,052	—	0,000
Alumine	0,046	—	0,048
Chaux	0,044	—	0,070
Matte ferreuse	0,022	—	0,090
	0,984		0,972

Ems. — Ems est située sur la rive droite du Rhin, entre Mayence et Coblentz. Le minerai qu'on exploite auprès de cette petite ville est une galène mélangée de beaucoup de blende. On la lave grossièrement et on la fond immédiatement au fourneau à manche, sans grillage préalable, mais avec addition d'une certaine quantité de fer métallique, et l'on chauffe au moyen du coke. On obtient du plomb d'œuvre, des mattes très-plombeuses et des scories. On grille les mattes et on les passe ensuite au fourneau à manche. De cette manière on en sépare beaucoup de plomb et il se forme de nou-

velles mattes très-riches en cuivre et que l'on traite convenablement pour en extraire ce métal. Les deux espèces de mattes ont donné à l'analyse :

	1res mattes. (14)		2es mattes. (15)
Sulfure de plomb.....	0,450	—	0,231
Sulfure de cuivre.....	0,108	—	0,213
Sulfure de fer.....	0,417	—	0,406
Sulfure de zinc.....	0,025	—	0,150
Sulfure de manganèse...		—	traces
	1,000		1,000

Les scories riches et pauvres qui se produisent au fourneau à manche sont toujours très-mélangées de mattes, ce qui prouve que le travail n'est pas conduit avec le soin convenable. Elles ont été trouvées composées de :

	Scories riches. (16)		Scories pauvres. (17)
Silice.....	0,234	—	0,232
Oxide de plomb.....	0,028	—	0,020
Fer et oxide de fer...	0,392	—	0,418
Oxide de cuivre.....	0,042	—	0,024
Oxide de zinc.....	0,114	—	0,068
Oxide de manganèse..	0,052	—	0,070
Alumine.....	0,014	—	0,034
Chaux.....	0,046	—	0,066
Magnésie.....	0,004	—	0,006
Soufre.....	0,072	—	0,050
	0,998		0,988

Holzappel. — Les mines d'Holzappel sont peu éloignées d'Ems et de la vallée du Mein. Elles fournissent un minerai qui est extrêmement mélangé de blende. Cette blende est d'un brun clair et contient 0,07 de sulfure de fer ; elle n'est pas argentifère, mais comme elle se trouve mêlée en très-petites parties avec la galène, on est obligé d'en laisser beaucoup dans les schlichs. On traite ceux-ci de deux manières : 1° au four à réverbère, à peu près comme à Conflans ; 2° au fourneau à manche après les avoir grillés.

Après 12 heures de travail, il reste sur la sole du four à réverbère des scories qui sont analogues aux *crasses blanches* de Poulaouen, et que l'on passe au fourneau à manche. Ces scories sont très-contournées, mais compactes dans la cassure, homogènes, d'un gris foncé et mat ; on y voit seulement çà et là quelques particules de galène lamellaire. Elles sont composées de :

	(18)
Silice	0,100
Oxide de plomb	0,389
Sulfate de plomb	0,080
Oxide de zinc	0,305
Oxide de fer	0,056
Oxide de manganèse et alumine	0,020
Sulfure de plomb	0,050
	1,000

Quand on les traite par l'acide acétique, il se dissout une quantité d'oxide de plomb et d'oxide de zinc qui forme plus de la moitié de leur poids. Essayées avec 3 parties de flux noir, elles donnent 0,40 de plomb et il se dégage une

fumée de zinc très-considérable. Pendant la durée du travail, il s'attache aux ringards avec lesquels on remue le minerai une matière scoriforme d'un gris noir, qui est composée de :

	(20)
Silice et alumine.....	0,024
Oxide de plomb.....	0,612
Sulfate de plomb.....	0,044
Oxide de fer.....	0,160
Oxide de zinc.....	0,152
Soufre	0,018
	1,010

C'est du minerai qui se surcharge de fer en corrodant les outils et qui éprouvant le contact de l'air sur une grande surface, se grille presque complètement.

On traite au fourneau à manche le minerai le plus impur, parce qu'il ne donnerait pas de plomb au four à réverbère. On commence par le griller en tas sur des aires entourées de murs, et on conduit le grillage de telle manière que la matière se ramollisse fortement et s'agglomère vers la fin. La grande quantité de soufre que contient la blende doit contribuer beaucoup à élever la température. Les parties les mieux grillées sont en morceaux demi-fondus, bulleux, à cassure unie, matte, d'un blond un peu gris, et présentant çà et là quelques lamelles de galène ; elles contiennent :

	(20)
Silice combinée.....	0,070
Oxide de plomb.....	0,360
Sulfate de plomb.....	0,190
Oxide de fer.....	0,060
Oxide de zinc.....	0,270
Oxide de manganèse.....	0,020
Sulfure de plomb.....	0,030
	1,000

Essayées avec 2 parties de flux noir et 1 partie de borax, elles fondent facilement et donnent 0,49 de plomb assez ductile. Le minerai grillé ordinaire est d'un gris foncé, et renferme une plus grande proportion de galène non altérée. Le manganèse paraît provenir du fer spathique contenu dans les gangues.

On ajoute aux schlichs grillés des scories de forge qui font l'office de fondant, et l'on obtient à la première fusion au fourneau à manche des mattes très-plombeuses que l'on grille et que l'on fond de nouveau. Il en résulte d'autres mattes que l'on traite de la même manière, et en définitive on a des mattes très-riches en cuivre et que l'on traite pour en extraire ce dernier métal. Les premières mattes sont d'un gris de plomb et à cassure lamellaire, mais elles se ternissent promptement à l'air et deviennent d'un gris bronzé. Les secondes mattes sont un peu bulleuses, remplies de très-petits cristaux et d'un gris passant à la couleur du bronze. Ces deux sortes de mattes ont été trouvées composées de :

	1res mattes.		2es mattes.
	(21)		(22)
Sulfure de plomb.....	0,724	—	0,567
Sulfure de cuivre.....	0,233	—	0,337
Sulfure de fer.....	0,036	—	0,052
Sulfure de zinc.....	traces	—	0,034
	0,993		0,990

La nature de ces mattes prouve que le minerai renferme habituellement des pyrites de cuivre, quoiqu'on n'en ait pas observé dans l'échantillon qui a été soumis à l'analyse.

Les scories ne contiennent presque jamais que très-peu de plomb en combinaison, mais il s'y trouve toujours des particules de mattes disséminées çà et là. Les scories les plus pures et qui sont rejetées ont donné à l'analyse :

	(23)
Silice	0,250
Oxide de plomb.....	0,020
Oxide de cuivre.....	0,010
Protoxide de fer.....	0,270
Oxide de zinc.....	0,290
Oxide de manganèse. .	0,080
Chaux	0,042
Magnésie	0,010
Alumine.....	0,013
Soufre et perte.....	0,015
	1,000

Elles sont d'un gris noir ou d'un noir grisâtre un peu

métalloïde, à cassure grenue, presque unie et matte. Les acides forts les attaquent complètement avec dégagement sensible de gaz hydrogène sulfuré. Il y a des scories qui renferment jusqu'à 0,12 de plomb et 0,06 de cuivre; mais alors on y trouve près de 0,02 de soufre. Elles se forment quand le fourneau a une mauvaise allure et on est obligé de les refondre.

Le plomb d'œuvre d'Holzappel, quoique provenant d'un minerai très-chargé de zinc, ne contient pas une quantité notable de ce métal, car les abstrichs qui résultent de l'affinage n'en renferment pas. Ces abstrichs sont antimoniales, comme cela a toujours lieu avec les plombs qui sont extraits de la galène; on y trouva jusqu'à 0,23 d'oxide d'antimoine et en outre une petite quantité d'oxide de cuivre, etc.

Pontgibaud. — Les mines de Pontgibaud sont connues depuis un temps immémorial; il est certain qu'elles ont été exploitées par les Romains. Délaissées et reprises à différentes époques, elles avaient été totalement abandonnées au commencement de la révolution; mais M. le comte de Pontgibaud a entrepris de les remettre en valeur, il y a quelques années, et tout annonce que l'exploitation prospérera entre ses mains. Ces mines consistent en un très-grand nombre de filons qui traversent un terrain primitif immédiatement recouvert en différens points par des coulées basaltiques. Le minerai est une galène à facettes moyennes qui contient une proportion très-variable d'argent, et qui quelquefois est fort riche. Cette galène est accompagnée de pyrite de fer ordinaire, de mispickel, de blende, de sulfate de baryte et de quarz. On pourrait en séparer les gangues par un lavage

approprié ; mais comme ces gangues sont elles-mêmes argentifères, la préparation mécanique est conduite de manière à conserver le plus possible de pyrite et de blende et à n'expulser que des matières terreuses. On obtient des schlichs riches et des schlichs pauvres qui sont composés comme il suit :

	Schlich riche. (24)		Schlich pauvre. (25)
Galène.....	0,500	—	0,300
Pyrite arsenicale.....	0,210	—	0,309
Blende.....	0,120	—	0,180
Sulfate de baryte.....	0,150	—	0,174
Quarz.....	0,020	—	0,037
	1,000		1,000

Le premier, fondu avec 2 parties de flux noir, 1 partie de borax et 0,2 de fil de fer, donne 0,445 de plomb bien ductile sans matte ; il contient 0,0011 d'argent (1 once 6 gr. au quintal ancien) ; et le second 0,0007 (1 once 1 gr. au quintal). Ce que je désigne sous le nom de pyrite arsenicale est un mélange de pyrite ordinaire et de mispickel qui renferme 0,02 à 0,03 d'arsenic. Pour avoir une idée de la richesse relative en argent des gangues et de la galène, j'ai soumis au lavage à l'augette à main 100 grammes du premier schlich et je l'ai fractionné en trois produits : le premier, le plus léger et très-chargé de sulfate de baryte, pesait 24 gr. ; le second, contenant beaucoup de pyrite et de blende, pesait 26 gr., et le résidu dans lequel la galène dominait beaucoup pesait 50 gr. Chacun de ces produits, essayé pour argent, en a donné :

le premier, 0,0004 (5 gr. 9 grains), le second 0,0010 (1 once 5 gr.), et le troisième 0,0016 (2 onc. 4 gr. 36 grains). D'un autre côté, j'ai traité une certaine quantité du second schlich par de l'acide muriatique concentré et bouillant employé en grand excès afin de dissoudre toute la galène et la plus grande partie de la blende, et j'ai lavé le résidu d'abord à grande eau et ensuite avec de l'ammoniaque pour enlever l'argent qu'avait dû laisser la galène et qui, s'y trouvant à l'état de sulfure, devait avoir été transformé en chlorure. Le résidu a pesé 0,52 et a donné à l'essai 0,0005 d'argent (6 gros 29 gr. au quintal); d'où l'on voit qu'il contenait environ le tiers de l'argent que renfermait le schlich dont il provenait.

L'impureté de ces schlichs rendait leur traitement métallurgique très-embarrassant; mais M. Fournet, élève externe des plus distingués de l'École des Mines de Paris, à qui M. de Pontgibaud a confié la direction de son entreprise, est parvenu, comme on va le voir, après quelques tâtonnemens, à vaincre toutes les difficultés et à ne laisser que très-peu de plomb dans les matières rejetées. M. Fournet, sachant combien la chimie est propre à éclairer la marche du métallurgiste, a désiré connaître la composition de ses principaux produits, et il m'en a transmis une collection faite avec le plus grand soin. L'examen de cette collection pouvant être d'une grande utilité pour la science, je m'en suis occupé avec beaucoup d'intérêt. Elle était accompagnée de notes précises qui font bien connaître la méthode de traitement. Cette méthode consiste à désulfurer le minerai, le plus exactement possible, par un grillage opéré au four

à réverbère et à le fondre ensuite au fourneau à manche avec addition de féraille, ou de scories ferreuses, de matières calcaires et de spath fluor. On coupelle le plomb d'œuvre, on réduit les litharges et les abstrichs au fourneau écossais et enfin on passe au fourneau à manche les scories qui proviennent de cette réduction, ainsi que les fonds de coupelle.

On grille 1000 kilogr. de minerai à la fois. L'opération dure 10 heures; au bout de 9 heures, la matière commence à se ramollir; on la chauffe fortement pendant une heure. Quand le schlich est très-riche, il s'en écoule du plomb, mais celui dont l'analyse a été donnée plus haut n'en produit pas. Le schlich pauvre ne se ramollit pas du tout et reste à l'état de poudre d'un rouge sale. Ces deux schlichs grillés ont été trouvés composés de :

	Schlich riche. (26)		Schlich pauvre. (27)
Oxide de plomb.....	0,526	—	0,169
Sulfure de plomb.....	0,080	—	0,121
Oxide de fer.....	0,130	—	0,213
Oxide de zinc.....	0,090	—	0,216
Acide arsénique.....	0,004	—	0,010
Sulfate de baryte.....	0,140	—	0,198
Silice.....	0,030	—	0,062
	1,000		0,989

La silice est en totalité à l'état de combinaison dans ces matières, et elle se sépare sous forme de gelée, quand on traite celles-ci par l'acide muriatique.

M. Fournet a essayé de chauffer le minerai riche

grillé, et au moment où il se trouve complètement ramolli, avec une certaine quantité de menu charbon pour voir s'il s'en séparerait du plomb, et il a observé qu'il s'en produit effectivement, mais que ce plomb reste disséminé en grenailles dans la masse scoriforme, et il a remarqué en outre qu'au premier coup de feu il se dégage en abondance des vapeurs de zinc qui brûlent avec une flamme éclatante dans le fourneau. Un échantillon de minerai ainsi traité, et dans lequel il ne restait pas de grenaille de plomb, a donné à l'analyse :

	(28)
Oxide de plomb.....	0,47
Oxide de fer un peu arséniaté....	0,22
Oxide de zinc.....	0,08
Sulfate de baryte.....	0,16
Silice combinée.....	0,07
	1,00

Il ne contenait ni sulfate ni sulfure de plomb, mais on voit qu'il retenait une proportion considérable de zinc.

Pendant l'opération du grillage, il se dégage des vapeurs métalliques mêlées de menue poussière de minerai que le vent entraîne, et qui se condensent dans les cheminées à l'état pulvérulent. Cette matière est composée de :

	(29)
Sulfate de plomb.....	0,62
Oxide de plomb.....	0,09
Acide arsenique.....	0,02
Oxide de zinc.....	0,15
Oxide de fer et argile...	0,12
	1,00

Elle ne contient pas du tout d'oxide de plomb libre; celui qui n'est pas à l'état de sulfate est combiné avec l'acide arsenique.

Le minerai grillé est fondu au fourneau à manche avec du coke, et le travail est conduit de telle manière que la température soit peu élevée, et que néanmoins les scories soient bien fusibles. On atténue par là la volatilisation du plomb et sa dissémination en grenaille dans les scories. Aucun des mélanges que M. Fournet a essayés n'a produit de mattes; mais outre le plomb d'œuvre et les scories, on obtient ce que l'on appelle des *bonets* ou des *loups*, espèces de scories peu fusibles qui s'amassent peu à peu dans les angles du fourneau et qu'il faut en faire sortir de temps à autre à l'aide des ringards.

Le plomb d'œuvre est aigre, son grain est noir et mat; à la température rouge faible il est pâteux et il s'en sépare par liquation du plomb pur; il passe très-bien à la coupellation en grand et en petit. Il contient 0,00275 d'argent (5 onc. 3 gr. 14 grains au quintal ancien). Il renferme :

	(30)
Arsenic	0,010
Antimoine et soufre	0,001
	0,011

Le plus ordinairement les *lits de fusion* se composent de :

	(31)
Minerai riche grillé	0,620
Minerai pauvre grillé	0,034
Féraille	0,034
Scories calcaires	0,062
Scories déjà obtenues	0,250
	1,000

Les scories qui en résultent sont très-fusibles, cassantes à chaud et fument à l'air comme des mattes. Refroidies, elles sont compactes, d'un noir grisâtre, opaques, à cassure unie ou raboteuse et à grains un peu cristallins. On y distingue aisément des particules de blende qui y sont disséminées çà et là. Quand on les traite par l'acide muriatique, il ne se manifeste qu'une très-faible odeur d'hydrogène sulfuré, la dissolution renferme toute la baryte et le résidu se compose d'un mélange de silice gélatineuse et de blende un peu ferrugineuse couleur de café. L'analyse donne :

	(32)
Silice	0,200
Oxide de plomb	traces
Protoxide de fer	0,379
Baryte	0,175
Chaux	0,044
Alumine	0,100
Sulfure de zinc un peu ferrugineux.	0,102
	1,000

Les *bonets* qui accompagnent ces scories sont à peu près de même nature, mais renferment 0,25 de blende et quelquefois davantage. La blende ne se trouve qu'à l'état de mélange mécanique dans ces différentes matières; on remarque qu'elle s'accumule fréquemment des deux côtés du nez de la tuyère et un peu au-dessus, et l'on est quelquefois obligé de briser ce nez pendant le fondage, parce qu'il rétrécit tellement le fourneau que la charge ne peut plus descendre. C'est là d'ailleurs le seul embarras que la blende apporte dans le travail.

Le lit de fusion ayant été préparé avec

(33)	
0,502	de minerai riche grillé,
0,090	de minerai pauvre grillé,
0,064	de féraille,
0,050	de scories calcaires,
0,024	de spath fluor,
0,270	de scories déjà obtenues,
1,000	

on a eu des scories, dites *micacées*, qui se distinguent des précédentes par leur structure lamellaire et qui ressemblent à certaines scories de forges cristallines. Elles sont composées de :

	(34)
Silice et spath fluor	0,230
Oxide de plomb	traces
Protoxide de fer	0,456
Baryte	0,120
Chaux	0,056
Alumine	0,048
Sulfure de zinc un peu ferrugineux	0,090
	1,000

La présence du spath fluor augmente sensiblement la fusibilité. M. Fournet se propose de rechercher par l'expérience dans quelle proportion il est le plus convenable de l'employer.

Pendant la fusion du minerai grillé au fourneau à manche, il se produit des vapeurs épaisses qui se composent de sulfures et d'arseniures de plomb et de zinc,

et qui entraînent avec elles une certaine quantité de plomb en combinaison. Ces substances se condensent soit dans la partie supérieure du fourneau, soit dans la cheminée près du gueulard. Sur les morceaux de charbon froid que l'on introduit avec la charge, on observe souvent de la *galène régénérée* en masses cristallines ou en petits culots. La cadmie des cheminées est blanche et consiste en sulfate de plomb, mêlé d'une certaine quantité d'arseniate de plomb et d'oxide de zinc; elle contient 0,0004 d'argent (5 gr. 10 grains au quintal). On recueille en outre dans le fourneau un troisième produit qui est évidemment aussi le résultat de la condensation des vapeurs métalliques; c'est une poudre grosière, noire, pesante, qui se compose de menus débris de coke, de petits cristaux de galène, de grenaille de plomb, etc. Cette poudre se forme en telle abondance, que tous les deux ou trois jours il faut percer les ouvreaux pour la faire sortir, sans quoi le fourneau se trouverait obstrué. On la ramasse, on la lave, on la grille et on la refond ensuite avec divers autres produits plombifères. On trouve dans la poudre lavée :

	(35)
Plomb métallique...	0,30
Oxide de plomb.....	0,06
Sulfure de plomb ...	0,31
Zinc métallique.....	0,23
Fer un peu sulfuré...	0,05
Charbon, etc.....	0,05
	1,00

Le plomb est pobablement un peu arsenifère. Cette

poudre donne à l'essai 0,50 de plomb ductile et seulement 0,0002 d'argent (2 gr. 40 grains au quintal). Sa pauvreté en argent prouve qu'elle ne peut devoir son son origine qu'à des vapeurs ; ces vapeurs se condensent dans les parties froides, à peu près comme cela a lieu dans l'*assiette de zinc* des fourneaux du Hartz, et les particules métalliques sont conservées et garanties de tout mélange par leur adhérence avec les débris du coke que l'on sait être d'une combustion fort difficile.

L'affinage du plomb d'œuvre donne à Pontgibaud, comme partout ailleurs, des *abzugs*, des *abstrichs*, des litharges impures, des litharges marchandes, des litharges riches en argent et des *fonds de coupelle*. Les *abzugs* surnagent le bain de plomb aussitôt qu'il est formé ; on les enlève avant de donner le vent ; c'est une matte de plomb un peu ferrugineuse. Lorsqu'on les traite par l'acide muriatique, tout se dissout, à l'exception de quelques centièmes de plomb et de débris de charbon. On a trouvé dans les abstrichs et les litharges impures :

	(36)		(37)
Oxide de plomb.....	0,892	—	0,980
Oxide d'antimoine arséniaté.....	0,058	—	0,011
Oxide de cuivre.....			traces
Oxide de fer.....	0,006	—	traces
Argile, etc.....	0,044	—	0,009
	1,000		1,000

Les litharges marchandes sont belles et ne retiennent pas d'arsenic. Elles ne donnent à l'essai que des traces d'argent. Les litharges riches sont celles que l'on re-

cueille à la fin de l'opération : on y distingue visiblement des grenailles d'argent. La proportion de ce métal s'élève quelquefois à 0,005 (8 onc. au quintal); mais elle n'est communément que de 0,00125 (1 once 7 gr. 25 grains au quintal). Je me suis servi de ces litharges pour rechercher s'il se produit une quantité un peu notable d'oxide d'argent dans l'affinage. A cet effet, j'en ai traité 100 grammes par l'acide acétique pur et j'ai ajouté quelques gouttes d'acide muriatique à la dissolution; elle a louchi sur-le-champ, et au bout de quelque temps, il s'y est fait un depôt de chlorure d'argent qui équivalait à 0,0002 de métal. Elle contenait donc de l'oxide d'argent, mais en quantité très-petite et qui ne dépasse pas beaucoup la quantité d'argent que les litharges ordinaires donnent à l'essai, d'où il paraît qu'il ne s'oxide guère plus d'argent à la fin qu'au commencement de la coupellation. La présence de l'oxide d'argent dans les litharges marchandes est d'ailleurs démontrée par plusieurs faits que l'on observe dans les arts; ainsi on sait que la céruse, faite au moyen de l'acide carbonique et de l'acétate de plomb, est argentifère, qu'il en est de même du sulfate de plomb que l'on prépare dans les ateliers de teinture avec l'alun et le même acétate, etc.

Les fumées qui se produisent pendant l'affinage varient aux diverses époques de l'opération. Pendant tout le temps de la production des abstrichs, ou bien lorsque l'on introduit de nouveau plomb dans le bain, elles sont blanches et contiennent beaucoup de sulfate et d'arseniate de plomb. On a trouvé dans la poussière blanche déposée sur les parois des murs hors du fourneau :

	(38)
Sulfate de plomb....	0,20
Arseniate de plomb..	0,10
Carbonate de plomb..	0,33
Argile.....	0,20
Carbonate de chaux..	0,17
	1,00

Elles ne donnent à l'essai que 0,0001 d'argent (1 gros 20 grains au quintal). Le carbonate de plomb vient de l'oxide qui s'est carbonaté dans l'atmosphère. Les fumées qui s'exhalent du bain pendant la formation des litharges marchandes sont du plomb pur qui s'oxide dans l'air et se dépose sur les corps froids, sous forme d'une poudre jaunâtre ou rougeâtre.

On réduit séparément les litharges et les abstrichs au fourneau écossais ; il en résulte du plomb et des scories riches que l'on repasse au fourneau à manche. Le plomb qui provient de la litharge est de bonne qualité et à peu près pur ; mais celui que donnent les abstrichs est très-aigre et ne pourrait pas être laminé. Il renferme 0,086 d'antimoine et d'arsenic, et la proportion de cette dernière substance y est telle qu'il en reste 0,004 en dissolution lorsque l'on traite le plomb par l'acide nitrique. Ce plomb renferme 0,0002 d'argent (2 gr. 40 grains au quintal).

Les scories que produisent les litharges sont d'un blanc sale, à cassure inégale et mate, et sont très-mélangées de grenailles de plomb. Les scories qui résultent de la réduction des abstrichs sont noires et vitreuses ; elles sont confusément mélangées de grenailles de plomb, de particules de mattes et de fragmens de charbon. Ces deux sortes de scories sont composées comme il suit :

	Scories de litharges. (39)	Scories d'Abstrichs. (40)
Silice	0,220	0,387
Oxide de plomb	0,356	0,160
Oxide de fer	0,042	0,237
Chaux	0,302	0,090
Magnésie	0,010	0,010
Alumine	0,052	0,116
	0,982	1,000

Les fumées qui se déposent sur le mur de poitrine du fourneau écossais sont pulvérulentes et d'un jaune pâle. Elles contiennent :

	(41)
Oxide de plomb	0,868
Acide arsenique	0,041
Acide sulfurique	0,023
Silice et argile	0,040
Carbonate de chaux	0,028
	1,000

Fondues avec deux parties de flux noir, elles donnent 0,748 de plomb ; avec deux parties du même flux et un dixième de fer métallique, elles ne produisent que 0,69 de plomb ; mais il se forme en même temps une matte d'arsenio-sulfure. Elles ne contiennent qu'une trace d'argent.

On réduit les fonds de coupelle au fourneau à manche, en leur ajoutant comme fondant les deux tiers de leur poids de scories très-ferrugineuses. Le plomb qui en résulte est accompagné de nouvelles scories, dites *calcaires*, qui sont riches et qui servent de fondant pour le minerai

grillé. Ces scories sont flexibles et tenaces à chaud ; refroidies, elles sont compactes, d'un noir grisâtre et très-dures. Elles donnent à l'analyse :

	(42)
Silice	0,275
Oxide de plomb	0,186
Protoxide de fer	0,320
Chaux	0,130
Alumine	0,076
	0,987

L'acide muriatique ne les attaque pas complètement, et laisse avec la silice gélatineuse environ 0,15 d'une substance de couleur olive pâle qu'on peut isoler de la silice par le moyen de la potasse caustique en dissolution, et qui est composée à peu près de :

	(43)
Silice	0,60
Alumine et oxide de fer	0,25
Chaux	0,15
	1,00

Cette substance provient de la matière terreuse du fond de coupelle qui, ne séjournant pas assez long-temps dans le fourneau pour pouvoir se dissoudre en totalité dans les scories, y reste disséminée en particules inattaquables par les acides.

Les crasses qui sortent du fourneau écossais et qui proviennent de la réduction des litharges et des abstrichs, sont refondues au fourneau à manche sans aucune addition. Elles produisent du plomb très-aigre, des mattes et des scories que l'on juge suffisamment appauvries et

qu'on rejette. Les mattes sont d'un gris-blanc bronzé peu éclatant, très-fragiles, à cassure cristalline, à grandes lames ou grenues. Elles contiennent :

	(44)
Proto-sulfure de fer.....	0,625
Sulfure de plomb.....	0,055
Arseniure de fer.....	0,320
	1,000

L'arséniure de fer s'en sépare, et reste parfaitement pur, par l'action de l'acide muriatique concentré qui dissout les deux sulfures; cet arseniure contient à peu près parties égales de fer et d'arsenic.

Les scories sont vitreuses et d'un noir grisâtre; à chaud elles filent et sont très-flexibles. L'acide muriatique les attaque complètement et en sépare de la silice gélatineuse pure. Elles sont composées de :

	(45)
Silice.....	0,386
Oxide de plomb.....	0,074
Protoxide de fer.....	0,284
Oxide de manganèse...	0,024
Chaux	0,128
Magnésie.....	0,006
Alumine.....	0,082
	0,984

Elles ne contiennent que très-peu de débris de mattes.

Après cet exposé des faits, il nous sera facile de reconnaître quelle sorte d'action chimique exerce dans le traitement métallurgique de la galène chacune des gangues qui accompagnent le plus ordinairement cette sub-

tance, savoir : le quarz, le sulfate de baryte, la pyrite et la blende. Occupons-nous successivement de ces différentes gangues.

Quarz. — Lorsque le grillage se fait à une température très-basse, le quarz est inerte, et n'entre pas en combinaison avec les oxides qui se forment ; mais quand, ainsi que cela a presque toujours lieu, la chaleur s'élève vers la fin de l'opération au point de ramollir la matière grillée ou même de la faire entrer en fusion pâteuse, il se produit des silicates, et le quarz est complètement désagrégé. La tendance qu'a cette substance à se combiner avec les bases, et surtout avec les bases fortes, fait qu'elle décompose en totalité ou en partie le sulfate de plomb, qui est un des résultats inévitables du grillage (3) (4) (20) (26) (27), et même le sulfate de baryte, quand le premier ne se trouve plus qu'en petite quantité (2). La silice se comporte donc, dans le grillage et dans le travail du four à réverbère, comme principe désulfurant et d'autant plus puissamment que l'acide sulfurique qu'elle met en liberté ne pouvant exister à l'état isolé, se décompose au moment où il prend naissance en acide sulfureux et en gaz oxigène, et agit comme oxidant très-énergique sur les sulfures qui n'ont pas été atteints par le grillage. L'action décomposante de la silice sur les sulfates est d'autant plus grande que la température est plus élevée, et elle est au contraire atténuée par la présence de bases libres suffisamment énergiques. Pendant le grillage, le sulfate de baryte reste intact, mais il n'en existe plus dans les *crasses blanches* (2) qui ont subi un feu violent et desquelles la plus grande partie du plomb a été séparée. Le sulfate de plomb est en moindre proportion

par rapport à l'oxide de plomb dans les minerais grillés et chauffés fortement au four à réverbère de Villefort (3) (4) et de Pontgibaud (26) (27) que dans le schlich grillé en tas d'Holzappel (20). La silice, lorsqu'elle n'est pas en excès, ne chasse du sulfate de plomb qu'une certaine portion de son acide, et le change seulement en sous-sel plus ou moins basique, qui reste combiné avec le sous-silicate formé, et qui peut même se fondre en une masse homogène avec ce sous-silicate; seulement le sulfate conserve d'autant moins d'acide que la température à laquelle on soumet la matière est plus élevée.

Lorsqu'un minerai est très-riche, on parvient aisément, et d'une manière aussi simple qu'avantageuse, à décomposer le sulfate de plomb qui se forme inévitablement dans le grillage, en faisant réagir la galène sur ce sel à la faveur d'une augmentation momentanée de température, ainsi que cela se pratique dans la méthode de Conflans; mais quand le minerai est très-mélangé de gangues sulfureuses, la décomposition du sulfate n'est pas facile à opérer, parce que si l'on donne trop tôt le coup de feu propre à faire naître les réactions, la matière se fond ou s'agglutine en une masse composée de sulfures et d'oxi-sulfures imbibés de plomb en grenailles, masse qui à cause de son état d'agglomération, ne se grille plus qu'avec une extrême lenteur; tandis que si, au contraire, on donne le coup de feu trop tard, il peut arriver que les sulfures ne se trouvent plus en quantité suffisante pour effectuer la décomposition du sulfate, et en second lieu parce que les oxides, qui sont le résultat du grillage, ayant tendance à se combiner avec les sulfures d'une part, et d'une autre part avec les sulfates, font obstacle à la réac-

tion réciproque de ces substances; on ne peut donc réussir qu'en graduant la chaleur convenablement, et saisissant le moment propice pour chauffer jusqu'à ramollissement. Mais on atteint plus sûrement son but, en grillant aussi complètement que possible, à une température modérée, et chauffant plus fortement ensuite, après avoir mêlé la matière avec du menu charbon, tel qu'on le ramasse sur l'aire des halles : si l'on a soin de n'employer ce combustible qu'à petites doses, il décompose l'acide sulfurique, qu'il transforme en gaz acide sulfureux et en gaz acide carbonique, sans réduire les oxides, et à plus forte raison sans donner naissance à des sulfures : si l'on en introduit une proportion surabondante pour décomposer l'acide sulfurique, sans pourtant en mettre un grand excès, une partie des oxides se réduit, mais il ne se forme pas de sulfures. M. Fournet a essayé ce procédé, mais principalement dans le but de se débarrasser du zinc; il n'a pas réussi complètement sous ce dernier rapport. On conçoit, en effet, qu'il aurait fallu pour cela chauffer très-fortement et employer une proportion considérable de charbon; mais il s'est débarrassé complètement du sulfate de plomb (28). Si, après avoir grillé le minerai sans le ramollir, on le mêlait avec du sable en poudre ou même avec un schlich très-quarzeux, au lieu de charbon, on parviendrait également à décomposer, sinon la totalité, du moins la plus grande partie du sulfate de plomb. Comme d'ailleurs la présence du quarz est nécessaire pour fondre au fourneau à manche les matières qui sortent du four à réverbère, il se pourrait qu'il y eût de l'avantage à employer ce moyen de désulfatisation pour des minerais très-mélangés de gangues.

La silice est l'élément électro-négatif de toutes les scories de fourneaux à manche; c'est elle qui dissout toutes les bases (fer, zinc, chaux, baryte, etc.) avec lesquelles l'oxide de plomb peut être mêlé, et qui par suite permet à ce dernier, plus réductible que les autres, de se transformer en métal. Mais néanmoins, comme elle a beaucoup d'affinité pour cet oxide, il faut remplir de certaines conditions pour que les scories ne retiennent pas de plomb et pour que celui-ci se réduise seul. Ces conditions se rapportent principalement au degré de chaleur des fourneaux et à l'état de saturation des silicates; dans tous les cas, les scories doivent être assez liquides pour qu'elles s'écoulent facilement et pour que le métal n'y reste pas disséminé en grenailles. Il y a évidemment économie à chauffer le moins possible, et cela procure en outre l'avantage d'atténuer la perte par volatilisation, perte qui est inévitable et qui peut être fort grande lorsque le grillage a été mal fait ou lorsque la gangue est très-zincifère. Quand rien ne s'y oppose, on doit donc opérer à basse température, mais alors l'oxide de plomb en présence des scories devient moins réductible que lorsqu'on chauffe fortement. Pour obvier à cet inconvénient, on doit composer les lits de fusion de telle sorte qu'il y ait une grande proportion de matières basiques propres à neutraliser l'action de la silice sur l'oxide de plomb. Ces matières basiques doivent être très-fondantes. Parmi celles dont le métallurgiste peut disposer, les plus énergiques sont la baryte et l'oxide de fer. Il y a cependant un terme de saturation que l'on ne peut pas dépasser sans de grands inconvéniens, parce que quand les scories sont trop basiques, elles deviennent ce que l'on

appelle *chaudes*, c'est-à-dire qu'ayant grande tendance à dissoudre les matières siliceuses, elles corrodent les parois des fourneaux et les détruisent très-rapidement. On voit, par les analyses (16) (23) (32) et (34), que les bonnes scories ne contiennent que 0,20 à 0,25 de silice. Lorsque la proportion de cette substance dépasse 0,30, les scories retiennent une proportion plus ou moins considérable de plomb (5) (13) (42) (45). Si les circonstances ne permettent pas de les rendre plus basiques, le seul moyen de les appauvrir consiste à les fondre dans des fourneaux élevés et sous l'influence d'une très-forte chaleur.

Des scories bien fusibles peuvent contenir en mélange mécanique une proportion considérable de matières infusibles sans perdre leur fluidité (32) (34).

Sulfate de baryte. — A la chaleur blanche, le sulfate de baryte est décomposé par le fer, le zinc et tous les métaux plus oxidables que le cuivre, ainsi que par les sulfures de ces métaux, avec formation d'oxi-sulfures, c'est-à-dire de composés qui renferment à la fois de la baryte, du sulfure de barium, de l'oxide et du sulfure du métal décomposant. Mais dans l'acte du grillage, tel qu'il se pratique en grand, cette réaction n'a pas lieu, puisqu'on retrouve la totalité du sulfate de baryte dans la matière grillée (26) (27). Dans le traitement par la méthode de Conflans, la décomposition du sulfate de baryte par les sulfures s'effectuerait probablement à la fin du travail, au moment où l'on donne le coup de feu pour ressuer les dernières scories dites *crasses blanches*, s'il ne se trouvait pas de silice dans le mélange; mais le quarz que renferment toujours les schlichs s'accumulant dans les ré-

sidus, et les matériaux argileux qui entrent dans la construction des fourneaux se détériorant très-rapidement, il arrive que les crasses blanches contiennent presque autant de silice que les scories de fourneaux à manche (2) (8), et c'est alors cette substance qui opère la décomposition du sulfate de baryte; dès lors ce sel devient oxidant, et par suite désulfurant par l'acide sulfurique qu'il abandonne; il est même probable que les sulfures, par leur affinité pour l'oxigène, secondent l'action décomposante de la silice. Quoi qu'il en soit, il ne reste pas de sulfate de baryte dans les crasses blanches (2).

La baryte est une base très-forte et un fondant puissant; dans les fourneaux à manche, elle donne de la fluidité aux scories, et elle a pour effet de les appauvrir en mettant l'oxide de plomb à nu et en facilitant sa réduction par le charbon (32) (34). Sous ce double point de vue, la présence du sulfate de baryte est donc très-utile; mais malheureusement ce sel en présence du charbon et des oxides métalliques, donne naissance à une certaine quantité de sulfures et augmente par conséquent la proportion des mattes. Néanmoins comme il contient peu de soufre et beaucoup de baryte, il est plutôt utile que nuisible quand il n'est pas en excès, et ce qui se passe à Pontgibaud prouve que, lorsque les grillages sont faits avec soin, un minerai surchargé de baryte peut ne donner que très-peu de mattes au fourneau à manche.

Pyrite. — La pyrite se grille très-aisément, et commence à brûler à une température très-peu élevée; comme elle contient beaucoup de soufre, il se développe promptement beaucoup de chaleur, et la combustion se

propage et s'entretient d'elle-même dès qu'elle a été mise en activité. Si l'on fait en sorte que le grillage ait lieu lentement, à la chaleur la plus faible possible, il se forme beaucoup de sulfate ; mais si, au contraire, on active l'opération, et que l'on chauffe un peu fortement vers la fin, on obtient de l'oxide de fer à peu près pur, le sulfure et le sulfate se décomposant réciproquement et celui-ci pouvant d'ailleurs être décomposé par la chaleur seule. Lorsqu'elle est mêlée avec la galène, la pyrite se comporte dans le grillage comme si elle était pure ; mais sa présence détermine la formation d'une plus grande proportion de sulfate de plomb, par l'acide sulfurique auquel elle donne naissance et aussi probablement en atténuant l'action décomposante de la silice sur ce sel (26) (27). L'oxide de fer, qui est le produit du grillage de la pyrite et qui est maintenu à l'état de protoxide par le contact des sulfures, etc., est loin d'être nuisible. Comme il a des affinités très-fortes et qu'il est très-fondant, il s'empare de la silice avec laquelle il forme des scories bien coulantes, et si l'on conduit le travail d'une manière convenable, on peut, par le seul traitement au four à réverbère, extraire tout le plomb d'un minerai pyriteux ou ferrugineux. On a un exemple de ce traitement à Poulaouen (10) (11).

Au fourneau à manche, lorsque le minerai est bien grillé, la pyrite, transformée en oxide, se comporte comme au four à réverbère ; elle est très-fondante et facilite la réduction du plomb qu'elle peut rendre à peu près complète (17) (23) (32) (34). Cependant un excès d'oxide de fer a, comme on l'a déjà dit, l'inconvénient de rendre les scories trop *chaudes*, et en outre de donner

lieu à la formation de *loups* ou de masses de fer réduit qui s'amassent dans les angles des fourneaux et finissent par les engorger. Quand le minerai n'est qu'imparfaitement grillé, il se forme des mattes dans lesquelles tout le soufre se concentre. S'il y a peu de fer, ces mattes sont plombeuses et doivent subir un nouveau traitement analogue à celui que l'on applique à la galène ; si le fer est en grande proportion, il se partage entre la silice et le soufre ; les mattes sont alors plombo-ferreuses (14) (15); et si la chaleur est suffisamment forte, on peut même obtenir des mattes assez pauvres pour qu'il n'y ait pas lieu à les retraiter. Dans tous les cas, le cuivre, s'il s'en trouve dans le minerai, passe tout entier dans les mattes (6) (14) (15) (21) (22).

Quand les pyrites qui accompagnent les minerais de plomb sont arsenicales, comme à Pontgibaud, une portion de l'arsenic se sublime dans les traitemens successifs qu'éprouvent ces minerais ; mais dans le grillage, il se forme toujours une certaine quantité d'arseniates, en général assez considérable, qui peuvent passer dans les *crasses blanches*, mais qui se changent en *arseniures* au fourneau à manche. Si l'arsenic n'est qu'en petite quantité et s'il n'y a pas formation de mattes, il se combine avec le plomb (30); s'il est en proportion très-considérable, il se partage entre le plomb et le fer, comme dans le traitement des abstrichs à Pontgibaud (44). L'arsenic, même en très-petite quantité, altère beaucoup la qualité du plomb et le rend aigre ; mais on s'en débarrasse tout aussi aisément que de l'antimoine, par le moyen de l'affinage qui le fait passer dans les abstrichs (36) (37). Il y aurait même un autre mode de purification qui pourrait être

préférable à celui-ci, en ce qu'il occasionerait un déchet moindre et qu'il diminuerait la production des plombs aigres qu'on est embarrassé de placer dans le commerce. Ce mode consisterait à employer l'action du fer métallique qui décompose aussi complètement l'arseniure de même que le sulfure, et, comme on sait, sans qu'on ait à craindre qu'un excès de fer puisse rester en combinaison avec le plomb. Mais après ce traitement, il faudrait encore avoir recours à l'affinage, car le fer n'enlève pas l'antimoine au plomb, ou du moins il ne le lui enlève qu'en partie en donnant naissance à un composé triple dont on ne peut pas séparer du plomb pur.

Blende. — La blende se comporte, dans le grillage, à peu près comme la pyrite, mais l'oxide de zinc qui en résulte ne joue pas à beaucoup près le même rôle que l'oxide de fer. Ces oxides sont à la vérité très-facilement réductibles l'un et l'autre, et les métaux qu'ils contiennent ont beaucoup d'affinité pour le soufre; mais le premier oxide a des affinités beaucoup moins fortes que le second, et n'est pas du tout fondant, et le zinc est très-volatil, tandis que le fer est absolument fixe. De là des différences considérables dans les effets produits par la blende et par la pyrite. Les silicates de zinc étant infusibles et diminuant beaucoup la fusibilité des composés dont ils font partie, il en résulte que les *crasses blanches* qui proviennent du traitement au four à réverbère des minerais très-blendeux retiennent une quantité de plomb beaucoup plus grande que celles qui sont produites par les minerais pyriteux (8) (18) (2). Néanmoins ce qui se passe à Poulaouen, dans le procédé viennois, prouve que quand il y a avec l'oxide de zinc une proportion

suffisante d'oxide de fer, les scories peuvent acquérir le degré de liquidité nécessaire au four à réverbère, et ne pas retenir une quantité notable de plomb, si le travail est convenablement conduit; c'est-à-dire si la chaleur est forte et s'il peut se former des mattes, ce qui exige que la désulfuration ne soit pas complète, que le fer soit maintenu au minimum d'oxidation, etc. (11). Ce résultat est d'accord avec l'expérience directe qui apprend que les silicates de zinc, quoique infusibles par eux-mêmes, peuvent former des combinaisons bien fusibles, non-seulement avec les silicates qui le sont isolément, tels que ceux à base de protoxide de fer, mais même avec d'autres silicates qui supportent la plus forte chaleur des fourneaux d'essai sans entrer en pleine fusion, par exemple avec les silicates de chaux, de magnésie et d'alumine.

Dans le traitement des minerais blendeux au fourneau à manche, il se volatilise toujours beaucoup de zinc; mais il en passe une certaine quantité, quelquefois même fort considérable, dans les mattes ou dans les scories. Dans aucun cas, le plomb n'en retient la plus petite trace. Lorsque le minerai est parfaitement grillé, ou lorsque, retenant encore du soufre, il contient beaucoup de fer, on peut, en le fondant dans des fourneaux un peu élevés et donnant une forte chaleur, en volatiliser tout le zinc, et alors le soufre se trouve saturé par le plomb et par le fer. Cette méthode est effectivement suivie dans quelques usines; par exemple au Hartz, où l'on récolte le zinc par une disposition particulière (*l'assiette du zinc*); mais elle a plusieurs inconvéniens, et particulièrement celui d'occasioner un déchet considé-

rable dans le plomb, qui est entraîné par le zinc, en proportion d'autant plus grande que la température est plus élevée. Sous tous les rapports, il y a avantage à fondre les minerais blendeux à la chaleur la plus faible possible et à ne les laisser séjourner que peu de temps dans le fourneau. Dans ce cas, la volatilisation du zinc est beaucoup moins considérable ; la plus grande partie de ce métal se partage entre les mattes et les scories, et quelquefois même il passe en totalité dans l'une ou l'autre seulement de ces matières. A Ems, il se partage (14) (15) (16) (17) ; mais il se concentre principalement dans les mattes ; cela paraît tenir à ce qu'il est introduit dans le fourneau à l'état de sulfure, puisque l'on fond le minerai sans grillage préalable, à ce que le fer n'est pas employé en très-grand excès, et surtout à ce que les fourneaux ne produisent qu'une chaleur peu élevée. A Pontgibaud, la portion de zinc qui ne se volatilise pas est tout entière combinée avec du soufre (32) (34), et constitue de véritables mattes, mais qui n'étant pas fusibles, restent disséminées en particules à peine discernables à l'œil nu dans les scories ; et, ce qui est digne d'attention, sans faire perdre à celles-ci leur fluidité, à moins que le sulfure ne s'y accumule en proportion très-considérable comme dans les *bonets*. Ce résultat et le succès qu'a obtenu M. Fournet dans le mode de traitement qu'il a introduit à Pontgibaud, tient à ce qu'il fond le minerai bien grillé à une température très-basse et à ce que ses scories sont sursaturées de bases (32) (34). La présence de la baryte est certainement ici très-favorable et contribue puissamment à séparer le plomb de la silice et à rendre la matière bien fusible.

L'affinité du fer pour le soufre est vaincue par l'affinité simultanée du zinc pour la même substance et du protoxide de fer pour la silice. Nul doute que si dans ces conditions on élevait la température des fourneaux, il se formerait des mattes ferreuses, sans que les scories perdissent de leur liquidité; mais alors, indépendamment de ce que la consommation du combustible augmenterait, tout le zinc se volatiliserait et il y aurait une perte de plomb considérable.

Nous voyons à Holzappel l'opposé de ce qui se passe à Pontgibaud; les mattes ne renferment presque pas de zinc (21) (22), et les scories en contiennent une très-grande proportion (23). Il n'aurait pas été possible de prévoir ce résultat à priori; il paraît dépendre de la présence du cuivre dont l'oxide est très-réductible et qui a beaucoup d'affinité pour le soufre, et de ce que la chaleur des fourneaux étant peu élevée comme à Pontgibaud, les oxides de zinc et de fer sont retenus par l'affinité de la silice qui n'est pas affaiblie, ainsi que cela a lieu à Pontgibaud, par la présence de la baryte. La composition des scories (23) apprend que les silicates de fer et de manganèse peuvent faire fondre une proportion très-considérable de silicate de zinc.

Les faits métallurgiques que présentent les minerais de plomb blendeux montrent que le sulfure de zinc produit dans les fourneaux des phénomènes divers, et que des causes très-légères font beaucoup varier; mais qu'à l'aide de quelques tâtonnemens, on peut toujours parvenir à extraire sans de grandes difficultés la presque totalité du plomb que renferment ces minerais.

Lettre *de M.* Dumas *à M.* Ampère, *sur l'Isomérie* (1).

Je profite avec empressement de quelques instans de loisir, pour rédiger les observations que me suggèrent les opinions émises récemment au sujet de la composi-

---

(1) Dans la lettre que j'ai eu l'honneur d'écrire à M. Gay-Lussac, et qu'il a bien voulu insérer dans le dernier N° des Annales, il s'est glissé une erreur que je m'empresse de rectifier.

Une lecture rapide du Mémoire de M. Liebig, faite sans avoir le dessin de ses appareils sous les yeux, m'avait donné une idée fausse de sa méthode, qui au fond est semblable à celle que j'avais été conduit à adopter, en ce qui concerne le dosage de l'azote, quand ce corps entre en petites proportions dans les matières organiques. La différence qui existe entre nos deux moyens est donc surtout dans la manière d'opérer. J'ai été conduit à faire usage de celle que j'ai décrite, par suite de mes expériences sur l'or fulminant. Je le décomposais par l'oxide de cuivre pour mettre l'azote en liberté, et j'introduisais de la potasse dans l'appareil, pour détruire tout l'acide carbonique accidentel. Je compris que cette disposition s'appliquait d'elle-même aux analyses de matières azotées.

Il me reste à comparer la méthode réelle de M. Liebig et la mienne, que je ne nomme ainsi dans aucun intérêt de priorité, car c'est non-seulement à M. Liebig que sont dues les premières expériences et les premières vues au sujet de l'analyse des matières peu azotées, mais encore, et je le reconnais volontiers, ce sont les observations qu'il a émises l'an dernier sur nos analyses des alcalis organiques, qui m'ont conduit à chercher une méthode qui leur convint. En comparant donc les deux dispositions d'appareil, la mienne me semble plus simple et plus sûre.

En effet, la potasse étant placée dans le tube même à décomposition, on est sûr que l'absorption de l'acide carbonique s'opère en entier. En mettant la potasse dans un bout de tube en verre ou dans une cuvette en plomb, on peut lui donner autant de surface qu'on veut. Enfin, l'air est parfaitement sec dans l'appareil, quand on mesure l'azote.

tion des matières organiques. L'assentiment si complet que vous avez bien voulu donner à mes idées me fait espérer qu'elles ne sont pas tout-à-fait dénuées de fondement. Fort de votre autorité, je poursuivrai avec une nouvelle ardeur les expériences dont je m'occupe sans relâche sur cette branche si curieuse de la science. Elles sont déjà assez nombreuses et assez concluantes, pour me laisser peu de doute sur la généralité du point de

---

M. Liebig emploie un appareil plus composé, et qui aurait au moins six jointures au lieu de deux que le mien en présente, quand même on supprimerait le tube à chlorure de calcium, dont il fait usage. Quand il a terminé son expérience, il fait passer de la potasse liquide dans le tube à combustion, pour en absorber l'acide carbonique. Il s'ensuit que le gaz est sec dans la cloche, le tube à potasse et le tube à chlorure de calcium, tandis qu'il est saturé de vapeur dans la boule et dans le tube à combustion. On pourrait corriger l'erreur qui en résulte, car elle dépend des dimensions de l'espace vide du tube et de la boule, et de la tension de la liqueur de potasse employée; mais comme ces élémens varient à chaque expérience, on serait entraîné dans des épreuves longues et peu correctes si on voulait faire cette modification au procédé de M. Liebig.

Si cette circonstance, qui tend à augmenter le volume de l'azote, n'a pas exercé d'influence dans les analyses, c'est peut-être parce que l'appareil renferme beaucoup d'air, que le cuivre absorbe par suite plus d'oxigène que dans les appareils ordinaires, et que le volume apparent de l'azote s'en trouve diminué.

Cette discussion approfondie ne paraîtra pas inutile aux personnes qui savent qu'en chimie l'exactitude des analyses dépend uniquement aujourd'hui des procédés. Les instrumens, les méthodes de calcul, les élémens de ces calculs eux-mêmes sont si parfaits, que l'on approche de la vérité autant qu'on veut, quand on emploie des procédés absolus et dégagés de toute cause d'erreur variable.

Dans l'appareil que j'ai indiqué, toutes les causes d'erreur disparaissent, quand on remplit le tube d'azote avant l'expérience. Si l'on se dispense de cette précaution, l'oxigène de l'air absorbé par le cuivre diminue le volume apparent de l'azote de $\frac{1}{30}$ ou $\frac{1}{60}$. Cette précision suffit dans la plupart des circonstances, et l'on n'a aucune autre erreur à redouter.

vue que j'ai adopté, et il m'aurait bien mieux convenu d'attendre qu'elles fussent terminées pour entamer cette discussion. Mais il est difficile de reculer plus longtemps des explications que la lettre de M. Robiquet et les opinions émises par MM. Wöhler et Liebig ont rendu nécessaires.

Les idées que j'ai eu l'occasion d'avancer en fait de chimie organique se réduisent à ce que nous avons dit M. Boullay et moi sur les éthers et à ce que j'ai publié depuis sur l'oxamide et l'urée.

Nous avons considéré les éthers comme des sels hydratés ou anhydres analogues aux sels ammoniacaux.

J'ai dû définir l'oxamide et l'urée d'une autre manière, puisqu'elles manquent d'une grande quantité d'eau qui en se décomposant reproduit l'acide et la base dans lesquels ces corps se transforment.

Tous les chimistes savent que c'est M. Gay-Lussac qui a ouvert cette route nouvelle en montrant que l'éther et l'alcool peuvent se représenter par de l'eau et de l'hydrogène carboné, ce qui, à mon avis, est confirmé par tous les faits récemment observés. Qu'on le blâme, si on le trouve bon, d'avoir deviné il y a quinze ans, ce qui n'est prouvé que d'hier; l'histoire de la science saura l'absoudre.

M. Dulong est entré dans la même voie, par ses recherches sur l'acide oxalique.

M. Chevreul, en établissant que les corps gras peuvent être regardés comme des éthers anhydres et les éthers ordinaires comme des sels d'hydrogène carboné, a montré qu'il ne dédaignait pas ce genre de spéculation.

M. Faraday, dans ses recherches sur la naphtaline, adopte les mêmes principes.

M. Sérullas, en désignant sous le nom de sulfate d'éther ou de sulfate neutre d'hydrogène carboné le composé remarquable qu'il a découvert, s'est rangé parmi les chimistes qui adoptent cette classe d'idées.

M. Robiquet, en considérant les bases végétales, comme étant douées de l'alcalinité, en raison de l'ammoniaque qu'il y suppose tout formé, est entré dans le même système.

Une opinion qui se trouve appuyée de noms tels que

ceux que je viens de citer en dernier lieu doit être considérée comme ayant eu une apparence fort raisonnable.

Mais la découverte de l'isomérie, ayant introduit un principe nouveau dans la science, l'un de mes premiers soins, dès qu'il en fut question, a été de chercher quels étaient ses rapports avec la classe d'idées que j'avais adoptée. N'ayant rien vu qui ne fût d'accord avec ces idées elles-mêmes, je ne prévoyais pas qu'on pût en tirer aucune objection. MM. Liebig et Wöhler ayant envisagé l'isomérie autrement, je soumets aux chimistes les réflexions qu'elle m'a suggérées.

Il m'est impossible de comprendre que les molécules soient disposées au hasard dans une combinaison organique définie, et j'appelle ainsi toutes celles qui sont cristallisables, toutes celles qui sont volatiles et douées d'un point d'ébullition constant, toutes celles enfin qui, dépourvues de ces propriétés, les acquièrent par leur combinaison avec un corps bien défini. Si ces molécules ne sont point disposées au hasard, l'harmonie qui préside à leur arrangement peut, ce me semble, être prévue par l'analogie et démontrée par l'expérience.

M. Robiquet admet maintenant au contraire, dans tout composé de nature végétale, de l'oxigène, de l'hydrogène et du carbone unis ternairement sans prédisposition quelconque entre leurs molécules. C'est une opinion qui ne sera probablement préférée par aucun des chimistes déjà nombreux qui croient que l'électricité joue un grand rôle dans les combinaisons chimiques. L'une des premières et des plus importantes conséquences de la théorie électro-chimique, c'est en effet que les combinaisons ternaires admises autrefois doivent être ramenées à la forme des combinaisons salines.

La théorie électro-chimique rend si bien compte des phénomènes qui se présentent quand on essaie de séparer les divers élémens d'un corps très-compliqué, en le supposant formé de combinaisons binaires successives, qu'on a quelque peine à comprendre que l'arrangement moléculaire pût être différent.

Je prendrai comme exemple un sel double hydraté. L'eau se sépare la première et l'on a le sel double sec. On isole ensuite les deux sels. Dans chaque sel on sépare

en troisième lieu l'acide et la base. Enfin chaque acide et chaque base se résolvent en leurs élémens simples.

Je dis que la théorie électro-chimique explique aisément ces phénomènes. En effet, un composé binaire où les électricités seraient exactement saturées, se trouverait par là absolument impropre à toute combinaison nouvelle. S'il est capable d'en former, c'est que l'électricité de l'une des molécules surpasse celle de l'autre. La différence des deux électricités étant nécessairement un nombre plus faible que celui qui représente l'électricité de la molécule dominante, on conçoit que la combinaison de deux corps binaires sera plus faible que celle des corps simples qui les forment. En produisant de nouvelles combinaisons, les différences s'affaiblissent et il arrive un terme où elles peuvent être regardées comme nulles. Alors toute surcharge à la combinaison devient impossible.

Ainsi, l'oxigène étant négatif et se combinant au soufre, forme l'acide sulfurique qui conserve un excès d'électricité négative. Cet excès permet à l'acide de s'unir à l'alumine, et il reste encore un excès, moindre cependant, de l'électricité négative qui appartient à l'oxigène de l'acide. Cet excès s'affaiblit par l'union du sulfate d'alumine avec celui de potasse; il s'affaiblit encore par l'union du sel double avec l'eau.

En considérant cette progression, on voit que les effets d'une force tendant à détruire le composé pourront en dévoiler la nature. Car, appliquée avec ménagement, elle séparera les divers corps dans un ordre inverse de celui qu'ils ont suivi en entrant dans la formation de la molécule composée, c'est-à-dire, dans un ordre exactement en rapport avec la valeur des différences électriques qui mesurent leur affinité.

D'après cela, on voit que la pile, la chaleur, les réactifs chimiques, sont autant de moyens dont l'application ménagée et judicieuse permet d'établir le mode probable de combinaison des corps. De tous ces moyens la pile est le plus-sûr, car elle défait le composé graduellement. Mais lorsque le composé ne conduit pas l'électricité, il faut recourir aux autres agens.

Telle est, ce me semble, la situation des chimistes re-

lativement aux matières organiques. L'usage de la pile leur est presque interdit par la nature de ces matières, et encore les ingénieux procédés de M. Becquerel permettent-ils d'espérer qu'elles ne seront pas toujours aussi réfractaires. Mais, en mettant la pile de côté, il leur reste l'emploi du feu et celui des agens chimiques, qui permettent de faire naître des réactions plus ou moins décisives.

En considérant les combinaisons organiques sous ce point de vue, on ne peut y voir que des composés binaires susceptibles de dédoublemens plus ou moins nombreux, suivant qu'ils correspondent aux sels hydratés, aux sels doubles, aux sels simples, etc. On objecte, il est vrai, que les matières organiques possèdent une physionomie particulière et qu'elles se comportent, en général, bien autrement que les matières minérales dans leurs réactions. Avec un peu d'attention, il est facile d'apercevoir au moins une des causes de ce mode spécial d'existence. Presque toutes les combinaisons de nature organique renferment du carbone à deux états. Pour prendre le cas le plus simple, celui d'un composé analogue à un sel ordinaire, on y trouve un acide oxigéné du carbone uni à un carbure d'hydrogène. Le carbone est donc à la fois positif dans l'acide et négatif dans la base. En recherchant quelles sont les combinaisons minérales qui présentent un tel phénomène, on en trouve bien peu. L'acide hyposulfureux, l'acide hypophosphoreux, en offriraient des exemples, en admettant avec vous que ce sont des sulfates ou sulfites d'hydrogène sulfuré, des phosphates ou phosphites d'hydrogène phosphoré. Or, ces acides nous offrent une étrangeté dans leurs caractères qui les distingue singulièrement de toutes les autres combinaisons minérales. L'hyponitrite d'ammoniaque serait encore dans le même cas ; mais il ne peut pas exister. Le nitrate d'ammoniaque enfin est une combinaison de ce genre et par sa décomposition facile au feu, par la nature des produits qu'il fournit, ce sel est loin de démentir la règle posée plus haut. Les composés qui possèdent un élément jouant à la fois le rôle positif et le rôle négatif ont donc une physionomie particulière, quel que soit le règne où on les rencontre.

Voyons maintenant à quels signes on peut reconnaître

la nature des combinaisons préexistantes dans un composé organique.

Si je cherche à généraliser les faits les mieux constatés, je crois que ces signes doivent être surtout cherchés dans les réactions que la chaleur, les bases, les acides et l'eau peuvent produire. Je sens, à ce sujet, qu'il est nécessaire de détruire une opinion qui tend à s'établir, sur ma manière de représenter les substances organiques. Ce n'est point sur la composition élémentaire seulement que je fonde leur formule. C'est une des données de la question sans doute et une donnée très-importante, mais elle ne sert à rien tant qu'on ne peut l'appuyer de phénomènes tirés de l'action du feu ou mieux encore de celle des acides ou des bases dont en général l'influence est d'une nature plus instructive.

Ainsi, l'action des acides, celle des bases, et celle de la chaleur me portent à croire que dans les corps gras les molécules ne sont pas unies au hasard, mais qu'elles y sont prédisposées en groupes binaires tout prêts à former des acides gras et du principe doux ou de l'éthal. Ainsi, les mêmes actions me conduisent à penser que les éthers renferment de l'hydrogène carboné uni à des acides variés. Ainsi, le phénomène de la fermentation me porte à admettre que dans le sucre les molécules sont déjà disposées sous forme d'acide carbonique et d'hydrogène carboné. Qu'on ôte ces faits, et la composition élémentaire isolée ne pourra rien apprendre, ou au moins peu de chose. L'analyse de la salicine, par exemple, fait voir que ce corps peut être représenté par de l'acide acétique, de l'hydrogène bi-carboné et de l'eau. On n'ira certes pas en conclure que c'est là de l'éther acétique, puisque sous aucune influence, il ne se développe ni acide acétique, ni alcool, ni aucun produit renfermant d'une manière vraisemblable de l'acide acétique ou de l'hydrogène carboné.

Vous voyez, monsieur, que dans ma manière de voir l'isomérie est un phénomène parfaitement indifférent à la question principale et qu'on ne saurait hésiter à distinguer l'éther acétique de la salicine, quoique leur composition soit la même. Je ne me serais même pas attendu à une objection semblable de la part de M. Wöhler qui

mieux qu'un autre aurait dû remarquer que tout en admettant l'identité de composition de l'urée et du cyanite d'ammoniaque, l'action des bases et celle des acides sur l'urée me conduisaient à établir que ces deux corps n'étaient pas les mêmes, opinion qu'il a confirmée depuis.

Je vais plus loin. Dans l'opinion que j'adopte, l'isomérie est un phénomène nécessaire. Un exemple me servira de démonstration. On peut concevoir trois combinaisons au moins, qui ont la même formule que le peroxide de manganèse ; savoir :

Peroxide de manganèse $Mn\,O^2$;

Manganésate de protoxide de manganèse

$$Mn\,O + Mn\,O^3 = 2\,Mn\,O^2\,;$$

Permanganésate tribasique de sesquioxide de manganèse $Mn^3\,O^3 + Mn^2\,O^7 = 5\,Mn\,O^2$.

Un chimiste qui aurait ces trois composés entre les mains les traiterait par les bases et par les acides et il leur donnerait une composition conforme aux phénomènes qu'il aurait observés. C'est précisément la marche que je propose pour les substances organiques elles-mêmes.

Mais l'isomérie peut être envisagée sous un autre point de vue. On peut admettre l'existence de trois peroxides de manganèse, tous trois composés binaires et tous trois différens. Telles seraient les combinaisons

$$Mn^{\frac{1}{2}}\,O\,,\ Mn^3\,O^6,\ Mn^4\,O^8,$$

qui offrent tout autant de peroxides de manganèse différens de ceux qui précèdent, difficiles à représenter comme des sels et partant isomères par simple agglomération d'atomes.

Ceci posé, les isomères organiques se conçoivent facilement. Pour ceux qui ont même poids atomique, j'admets qu'ils sont produits par des combinaisons binaires différentes. Pour ceux qui ont des poids atomiques différens, on peut y voir les mêmes combinaisons plus ou moins condensées. L'acide tartrique et l'acide racémique pourraient appartenir à la première série ; l'acide gallique et l'acide ulmique à la seconde.

Quant à l'acide phosphorique et à l'acide pyrophosphorique, on peut regarder l'un des deux comme étant

le véritable acide hydrophosphorique de Davy et Dulong. On aurait ainsi :

$$Ph^2 O^5 + H^2 O = Ph^2 O^6 + H^2,$$

poids atomique, composition, tout serait identique.

Permettez-moi, monsieur, puisque l'occasion s'en présente, d'exposer ici quelques réflexions sur l'isomérie en général, sans leur donner plus d'importance qu'elles n'en méritent. Dans un sujet aussi neuf, qui oserait se flatter de tout comprendre.

On nomme isomères, les corps doués de même composition chimique apparente, et néanmoins pourvus de caractères qui permettent de les distinguer. Parfois ces caractères sont tellement nets, que les deux composés ne présentent plus la moindre analogie, quoique leur composition élémentaire soit certainement la même. Mais ce serait enfermer ce grand phénomène dans un cercle bien étroit, que d'en borner l'application à quelques occasions rares, et où il se montre avec plus d'intensité qu'à l'ordinaire. L'isomérie, comme toutes les grandes lois naturelles, loin de se présenter seulement dans quelques circonstances tranchées, peut revêtir une foule de nuances, et paraît capable d'atteindre tous les corps d'une manière plus ou moins profonde.

Les chimistes apprendront avec un vif intérêt que ce phénomène extraordinaire occupe vos méditations, et si je n'étais sûr que vous approuvez les idées que je m'en suis faites, je craindrais en les énonçant d'arrêter leur attention à la surface, quand on peut espérer que vous pénétrerez jusqu'au fond de cette question si grave. En attendant que vous nous apprenniez en quoi peut consister le mouvement moléculaire qui occasione l'isomérie, je me contente d'admettre son existence.

Si l'on conçoit un corps quelconque doué d'un certain arrangement moléculaire qu'il soit possible de modifier d'une manière durable, on pourra lui imprimer par là des modifications isomériques plus ou moins profondes.

1°. L'augmentation de la cohésion, celle de la densité, celle de la dureté, un changement de forme cristalline sont, il me semble, les premiers indices de l'isomérie ; les propriétés chimiques, le poids atomique restant d'ailleurs le même. Ainsi, le dimorphisme du soufre et celui

de tant d'autres corps, les propriétés nouvelles que la chaleur développe dans tant d'oxides sont pour moi les effets d'un commencement d'isomérie. Pour tous ces corps, et par exemple pour l'arragonite et le carbonate de chaux, nous pouvons dire, sans aller plus loin, que le composé chimique n'est pas altéré et qu'il y a seulement eu rapprochement entre ses molécules (1). Rien n'empêche donc que nous n'ayons deux sucres, deux alcools, deux acides acétiques dans ce degré d'altération. Cela m'est parfaitement indifférent, car ils offriront tous les propriétés fondamentales qui me servent de guide.

2°. Le mouvement moléculaire qui détermine les effets précédens venant à se continuer, nous aurons des corps doués encore du même poids atomique, mais pourvus de propriétés chimiques différentes. Ceux-ci ont éprouvé, je le pense, une véritable métamorphose, en ce sens que les groupes moléculaires dont leurs propres atomes sont formés ont subi une altération. Ils offrent, par suite, des réactions nouvelles. C'est là que se placent l'acide fulminique et l'acide cyanique; l'acide tartrique et l'acide racémique; l'acide phosphorique et l'acide pyro-phosphorique; etc. Si, comme je le pense, il y a là pour la plupart des cas un oxacide qui se transforme en hydracide, la question est délicate. Toutefois, comme les ressources de la science croissent avec les difficultés, je me persuade que nous ne serons pas long-temps sans la voir résoudre. Quant à ce qui concerne l'application des idées que je professe sur la composition des matières organiques, il est clair que l'embarras existe tout autant dans la chimie minérale que dans la chimie organique et que pour l'une comme pour l'autre ces idées permettent seules d'entrevoir le moyen d'en sortir.

3°. Portée à un degré plus fort, l'isomérie peut donner des corps doués de propriétés tellement distinctes que non seulement les caractères physiques et chimiques,

---

(1) Je cite ici l'arragonite et le carbonate de chaux, comme exemple, sans prétendre qu'ils appartiennent bien à ce groupe d'isomères. Je crois plutôt qu'il faut considérer l'un comme le sel de Davy et Dulong, et l'autre comme le carbonate ordinaire.

mais encore le poids de l'atome soient changés. Ces effets peuvent dépendre de deux causes au moins. Dans le premier cas l'atome admet un plus grand nombre d'atomes élémentaires ; c'est ce qui arrive pour les divers hydrogènes carbonés, pour l'acide gallique et l'ulmine, etc. Dans l'autre, l'arrangement des composans binaires éprouve des altérations évidentes ; c'est ce qui se voit dans la salicine et l'éther acétique, dans l'acide oxalovinique et l'acide succinique, dans l'oxamide et l'acide purpurique, dans l'urée et le cyanite d'ammoniaque, dans la mannite et le sucre de raisin, dans les nouveaux composés de MM. Wöhler et Liebig, etc. Ces exemples, loin de contrarier les idées que je défends, viennent à leur appui, puisque les propriétés des corps cités me montrent qu'ils sont formés de binaires différens, tout en ayant la même composition élémentaire.

En définitive, quand on compare les corps isomères de la seconde et de la troisième séries qui sont déjà connus, on voit que le poids d'atome reste le même ou se multiplie par un nombre simple ; que les propriétés chimiques sont ordinairement sans analogie ; que l'isomorphisme se présente dans un petit nombre de cas.

Puisque l'occasion s'en présente, je vais examiner si, comme le pense M. Robiquet, le chlore, le brôme et l'iode, satisfont aux conditions de l'isomérie. Leurs propriétés chimiques sont analogues ; ils sont isomorphes, mais ce n'est pas à ces signes qu'on peut se fier, on le voit bien. Le chlore, le brôme et l'iode, n'ont pas le même poids atomique ni des poids multiples, et jusqu'à présent ce caractère n'a manqué dans aucun isomère essayé sous ce rapport. Ces corps sont donc isomorphes et non point isomères, dans le sens que l'on attache maintenant au mot isomère.

Si M. Robiquet ne m'en avait pas donné l'exemple, je n'aurais pas essayé de soulever le voile discret dont M. Berzélius a couvert sa pensée, quand il s'est demandé si les corps simples eux-mêmes ne sont pas susceptibles d'isomérie. On a vu plus haut que je considère le dimorphisme du soufre comme un commencement d'isomérie, mais ce n'est pas là, je pense, ce que M. Berzélius a voulu dire. Pour l'entendre, si je ne me trompe, il suffit de

rappeler à l'attention des chimistes quelques faits dont la connaissance est déjà ancienne, mais que les expériences de M. Berzélius sur les métaux du platine sont venues augmenter en nombre et en autorité. Je veux parler de l'identité du poids atomique de beaucoup de corps simples. La liste suivante suffit pour montrer que ce n'est pas un simple hasard qui fait naître cette coïncidence.

Zinc	403,22	Cobalt	368,99
Yttrium	401,84	Nickel	369,67
½ Antimoine	403,22	½ Etain	367,64
½ Tellure	403,22	—	
2 Soufre	402,33	Cerium	574, 7
—		½ Tantale	576, 8
Platine	1233,26	—	
Iridium	1233,26	Cuivre	395, 7
—		½ Iode	394, 6
Osmium	1244,21	—	
Or	1243,01	Molybdène	598, 5
—		½ Tungstène	596, 5
Bismuth	1330,37	—	
2 Palladium	1331,68	Silicium	277, 4
—		2 Bore	271, 9

Il serait facile de multiplier ces rapprochemens. Tout en admettant que parmi ces nombres il peut s'en trouver d'inexacts, quand on songe qu'ils ont tous été déterminés ou revus par M. Berzélius, on peut poser en fait que beaucoup de corps simples présentent la condition essentielle de l'isomérie, c'est-à-dire des poids d'atomes identiques ou multiples. Mais ce n'est là qu'une donnée vague qui ne mène à rien pour le moment. Je conçois que M. Berzélius n'ait pas voulu s'expliquer à ce sujet, bien qu'il ait dû être vivement frappé de l'analogie qui existe entre le platine et l'iridium d'une part et les acides tartarique et racémique de l'autre. Poids atomiques semblables, isomorphisme, propriétés chimiques analogues, même gisement; rien n'y manque. Le cobalt et le nickel, le molybdène et le tungstène, le silicium et le bore, le tellure et le soufre, offrent aussi de piquans rapprochemens.

Si je me suis trompé dans l'explication que je donne de la pensée de l'illustre chimiste suédois, je croirai cependant avoir rendu service à la science, en montrant tout l'intérêt qu'on met à connaître les idées qu'un phénomène aussi extraordinaire que celui de l'isomérie a pu suggérer à son esprit supérieur.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	757,72	+19,5	62	757,53	+21,0	45	757,30	+21,0	44	758,10	+15,5	65	+21,0	+14,0	Nuageux.	N. O.
2	757,90	+19,0	60	757,54	+23,0	52	757,24	+23,3	50	757,93	+17,8	62	+23,3	+11,0	Nuageux.	O.
3	759,56	+19,2	62	759,27	+23,7	51	759,24	+22,5	51	759,85	+17,0	80	+23,7	+12,2	Couvert.	S. O.
4	762,52	+20,9	55	762,60	+22,9	47	762,20	+22,5	46	762,80	+17,9	62	+24,5	+13,0	Nuages.	N. O.
5	762,63	+22,0	49	762,13	+24,0	45	761,57	+23,7	48	762,56	+19,5	60	+24,0	+12,2	Nuageux.	O.
6	763,70	+23,4	60	763,40	+26,3	50	762,83	+26,3	40	762,62	+22,0	60	+26,3	+14,0	Petits nuages.	N. E.
7	761,70	+24,5	61	761,27	+25,5	58	760,30	+28,5	48	760,40	+23,6	68	+28,5	+16,7	Nuageux.	N. E.
8	760,03	+25,3	60	759,65	+29,5	48	758,87	+27,8	44	758,92	+23,0	60	+29,5	+17,5	Nuages.	N. E.
9	758,88	+25,7	60	758,12	+27,5	50	757,12	+28,2	45	757,48	+22,7	50	+28,2	+17,5	Nuageux.	N.
10	756,20	+24,3	51	755,40	+27,3	50	754,00	+28,3	48	754,50	+18,4	68	+28,3	+16,5	Nuages et vapeurs.	N. N. O.
11	752,34	+17,0	88	752,03	+15,5	82	750,82	+21,5	62	750,26	+13,7	82	+21,5	+13,7	Couvert.	O.
12	749,20	+20,0	61	748,63	+23,3	50	748,00	+21,8	51	747,80	+16,5	72	+23,3	+13,0	Couvert.	S.
13	749,45	+20,0	60	749,62	+22,0	50	749,80	+22,7	50	750,74	+16,4	70	+22,7	+13,7	Très-nuageux.	S. S. O.
14	752,00	+20,3	60	752,40	+23,8	58	751,38	+24,0	50	751,84	+17,6	60	+24,5	+12,8	Nuageux.	S.
15	753,26	+22,2	64	753,74	+18,2	68	753,00	+22,2	64	753,24	+16,7	74	+22,2	+14,5	Pluie.	S. O.
16	754,20	+17,3	78	754,13	+21,3	62	754,16	+23,3	58	755,30	+16,3	68	+23,3	+14,8	Très-nuageux.	S.
17	756,27	+17,2	76	757,10	+19,5	70	757,37	+21,3	60	759,32	+16,7	70	+21,7	+14,2	Nuageux.	O.
18	759,38	+21,3	60	758,84	+21,6	58	758,23	+22,7	58	757,26	+15,9	70	+22,0	+15,0	Couvert.	S. O.
19	757,15	+20,2	65	757,02	+22,5	55	756,70	+22,8	50	756,46	+17,0	60	+22,8	+15,0	Très-nuageux.	S. O
20	755,37	+23,3	60	755,12	+23,0	54	754,85	+21,8	54	754,74	+16,5	62	+23,3	+12,5	Nuageux.	S. O.
21	754,67	+23,0	60	754,13	+24,9	55	752,74	+25,0	56	753,96	+16,9	82	+25,0	+14,7	Très-nuageux.	S. S. O.
22	756,40	+19,5	60	756,00	+23,3	50	754,95	+21,5	49	754,64	+18,0	60	+23,3	+12,5	Très-nuageux.	O. S. O.
23	753,70	+17,5	80	753,67	+20,6	60	753,40	+20,5	60	751,76	+16,0	80	+20,6	+15,2	Couvert.	O. S. O.
24	751,00	+21,5	75	750,90	+24,5	68	751,45	+23,3	60	753,23	+17,5	70	+24,8	+17,3	Couvert.	S. O.
25	755,43	+24,5	54	755,62	+24,7	50	755,60	+24,2	50	756,74	+21,5	60	+24,7	+16,2	Grandes éclaircies.	S. O.
26	757,28	+18,3	86	757,05	+23,3	70	756,93	+25,3	60	758,18	+20,5	70	+26,0	+17,0	Nuageux.	N.
27	760,17	+22,2	70	760,04	+25,2	62	759,36	+26,0	56	760,36	+20,2	64	+26,5	+17,7	Nuageux.	N.
28	758,95	+23,3	66	758,32	+25,6	60	757,60	+27,3	50	757,53	+22,3	58	+27,3	+15,6	Très-nuageux.	N. E.
29	757,80	+23,7	58	757,68	+25,2	50	757,47	+26,2	47	758,07	+22,7	60	+26,2	+15,7	Quelques nuages.	N. N. E.
30	758,26	+25,0	60	757,70	+26,3	53	757,00	+27,1	50	756,53	+23,7	60	+27,8	+17,0	Nuageux.	N. E.
31	755,60	+25,0	60	754,98	+26,8	50	754,05	+28,0	45	754,00	+2[illegible],7	60	+28,0	+17,5	Nuageux.	N. E.
1	760,08	+22,4	58	759,69	+25,1	50	759,07	+25,2	47	759,52	+19,7	64	+25,7	+14,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	753,86	+19,9	67	753,86	+21,1	61	753,43	+22,4	56	753,70	+20,3	69	+22,7	+13,9	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 4,550
3	756,29	+22,1	66	756,01	+24,6	57	755,50	+24,9	53	755,91	+20,2	66	+25,5	+16,0	Moyenn. du 21 au 31	Terrasse, 4,190
	756,73	+21,5	64	756,50	+23,6	56	755,01	+24,2	52	756,36	+18,8	66	+24,7	+14,8	Moyennes du mois,	+19,7.

Sur *le Vanadium et ses propriétés*,

Par J. Berzélius.

Ce métal, découvert récemment par le professeur Sefstrom en examinant du fer provenant de la mine de Taberg dans le Smâland, a été trouvé depuis dans un minéral de Zimapan au Mexique, que l'on avait pris jusqu'à présent pour du chromate de plomb. Ce minéral avait été examiné en 1801 par Del Rio, qui, croyant y avoir découvert un nouveau métal, l'avait nommé *Erythronium*; mais il fut analysé après par Collet-Descotils qui déclara que le prétendu nouveau métal n'était autre chose que du chrôme. Del Rio, séduit par une autorité scientifique si respectable, crut à son erreur et le métal resta inconnu jusqu'à ce que Sefstrom eut le bonheur de le retrouver d'une manière aussi remarquable qu'inattendue. C'est M. Wöhler qui a découvert à Berlin que le minéral de Zimapan contenait de l'acide vanadique et non de l'acide chromique.

Il reste encore à déterminer dans quelle forme et en quelle quantité le vanadium se présente dans la mine de fer de Taberg.

Sefstrom a décrit assez amplement la manière de retirer l'acide vanadique des scories provenant de l'affinage de la fonte de fer de la mine de Taberg, et quelles précautions l'on doit prendre pour le débarrasser de l'alumine, de la zircone et de l'acide phosphorique qui lui adhèrent fortement, pour que je puisse me contenter de renvoyer à sa dissertation. Mais l'acide silicique est re-

tenu avec encore plus de ténacité que tous ces corps par l'acide vanadique, et en quantité plus considérable. En combinaison avec lui, il se dissout dans les acides et dans les alcalis, et lorsqu'il est une fois séparé par l'action de l'acide vanadique, il se trouve par le lavage dans le même état de solubilité que s'il était précipité par l'eau du fluorure de silicium.

Il n'y a pas d'autre méthode pour séparer complètement l'acide silicique, que de dissoudre l'acide vanadique dans de l'acide sulfurique concentré, d'ajouter à cette dissolution de l'acide hydrofluorique et de chauffer; celui-ci s'évapore avec l'acide silicique, et par une chaleur plus forte, l'acide sulfurique lui-même en fait autant.

Vanadium réduit.

Si l'on essaie de réduire l'acide vanadique dans un creuset brasqué, on n'obtient, comme pour le titane et le tantale, qu'une masse agrégée faiblement sans être fondue, sur la surface de laquelle on remarque une petite quantité de vanadium réduit, tandis qu'intérieurement la masse n'est que de l'oxide. La réduction s'opère plus complètement si l'on interpose par couches, dans un creuset de porcelaine, des morceaux d'une égale grosseur d'acide vanadique fondu et de potassium, mais ce dernier en plus grande quantité, et que l'on chauffe sur une lampe à esprit de vin le creuset muni d'un couvercle. La réduction se fait en un clin d'œil, avec une grande rapidité. Lorsque le creuset est refroidi, on le jette dans un verre avec de l'eau; le potassium

en excès s'oxide et le vanadium se précipite en une poudre noire, pesante. Mais cette poudre ne donne pas plus d'idée de l'apparence du vanadium à l'état compacte que la poudre d'or précipitée par les sels oxidulés de fer n'en donne de l'apparence de l'or fondu ou battu. Au soleil le vanadium pulvérulent paraît brillant. Sous une forte pression, les traits qu'on forme sont métalliques et il prend l'apparence du graphite. Lorsqu'il commence à rougir, il s'enflamme et brûle, quoique pas très-vivement, en abandonnant un oxide noir, non fondu. Il conduit l'électricité, et avec le zinc devient fortement électro-négatif.

Henri Rose a, comme on sait, découvert que le titane s'obtient avec facilité à l'état métallique lorsque l'on chauffe le sel obtenu par la saturation du chlorure de titane avec du gaz ammoniaque sec. Une partie du titane reste, tandis qu'une autre partie du sel se sublime. Liebig a trouvé depuis que le titane est réduit plus complètement lorsque l'on dirige par un tube de verre rougi le gaz ammmoniaque avec la vapeur du chlorure de titane et d'ammoniaque. J'ai cherché à employer aussi cette méthode pour le vanadium, et elle a réussi au-delà de toute attente. Le chloride de vanadium, dont on parlera plus bas, fut mis dans une boule soufflée à un tube de verre dans laquelle on fit passer du gaz ammoniaque sec. Le gaz fut absorbé si avidement, que la masse s'échauffa et que le chloride se changea à la fin en un sel blanc. Pendant l'écoulement rapide du gaz ammoniaque, le tube contigu à la boule fut chauffé jusqu'au rouge au moyen d'une lampe à esprit de vin d'Argand, et la boule elle-même fut ensuite échauffée

avec une simple lampe à esprit de vin. La réduction commença aussitôt; des vapeurs de sel ammoniac traversèrent le tube rougi, et il s'y déposa avant l'endroit rougi une mince couche miroitante qui, par réflexion, ressemblait à de l'acier poli, mais qui était transparente en raison de son extrême minceur. Le fond de la boule n'avait pas le même éclat; mais lorsque la moitié supérieure eut été détachée, le vanadium s'y trouva réduit, avec une couleur presque semblable à celle de l'argent et avec un grand éclat, quoique pas entièrement uniforme. Dans le milieu il se trouva un peu de poudre noire qui était évidemment oxidée, et pouvait bien provenir de l'air ou de l'humidité que l'on n'avait pas entièrement exclus. Dans cet état, le vanadium a de la ressemblance avec le molybdène et de plus grands rapports qu'avec tout autre métal. Il n'a aucune ductilité et tombe en poudre aussitôt que l'on essaie de le séparer du verre. Il ne s'oxide pas dans l'air ni dans l'eau, mais avec le temps il perd successivement son éclat et prend un aspect rougeâtre. Il n'est pas dissous par l'acide sulfurique bouillant ni par les acides hydrochlorique et hydrofluorique, mais bien par l'acide nitrique et l'eau régale. La dissolution est d'un beau bleu foncé. Il n'est point non plus dissous par la potasse caustique bouillante, et il ne décompose pas, comme le silicium et le zirconium, à une chaleur rouge, les alcalis carbonatés. Il est réduit de ses dissolutions acides ou alcalines, au moyen du zinc, par la voie humide. Quant à la densité de ce métal, je ne le possédais pas sous une forme convenable ni en quantité suffisante pour la déterminer.

Combinaisons oxigénées du vanadium.

Le vanadium a trois degrés d'oxidation : un sous-oxide, un oxide et un acide. Entre les deux derniers, il existe des degrés d'oxidation apparens, mais qui ne sont que des combinaisons de l'oxide avec l'acide dans différens rapports.

Sous-oxide. — Il provient de la réduction de l'acide vanadique au moyen de l'hydrogène à la chaleur rouge. La réduction s'opère à une température plus basse, mais très-lentement. On obtient ce sous-oxide au mieux, lorsque l'on prend pour la réduction des morceaux d'acide vanadique fondu. Le sous-oxide qui se forme conserve la texture cristalline de l'acide; il est noir et d'un éclat demi-métallique. Ayant cherché à réduire l'acide vanadique avec l'hydrogène dans des tubes de porcelaine qui à la fin furent échauffés aussi fortement qu'il était possible dans un bon fourneau à vent, je n'obtins que du sous-oxide, et l'acide n'avait rien perdu de plus en poids que par la réduction dans une boule de verre sur la lampe à esprit de vin. Si l'on met dans un creuset brasqué de l'acide vanadique en gros morceaux et que l'on chauffe jusqu'au rouge, alors l'acide fondu coule dans le charbon ardent, et l'on trouve ensuite celui-ci couvert d'une masse un peu cristalline, à moitié métallique, d'un gris foncé, à laquelle on ne peut en aucune manière donner de l'agrégation, mais qui au contraire peut être broyée très-facilement en une poussière noire et fine. Cette substance n'est autre chose que du sous-oxide. Ce corps possède une propriété extraordinaire

pour les oxides, savoir, d'être bon conducteur de l'électricité et d'être à l'égard du zinc un électromoteur négatif plus puissant que le cuivre, l'argent, l'or et le platine; mais il faut pour cela qu'il se trouve à l'état d'une masse cohérente.

Par la chaleur, le sous-oxide s'enflamme et brûle comme de l'amadoue, en abandonnant un oxide noir. Il est infusible, même au feu de forge le plus violent, soutenu pendant une heure. Exposé à l'air, il commence à s'oxider après quelque temps sans que cela soit visible; mais si on le met dans l'eau, on s'en aperçoit à la couleur verte qu'elle prend, et cela arrive d'autant plus vite que la température à laquelle il a été réduit était plus basse. Du sous-oxide nouvellement réduit, placé dans l'eau, ne la colore pas aussi vite; mais pourtant on la voit bientôt verdir autour de l'oxide, parce que celui-ci se combine avec l'oxigène de l'air contenu dans l'eau. Il n'est point dissous par les acides et les alcalis; mais si on l'y laisse peu de temps, il se forme des combinaisons d'oxide vanadique avec l'acide ou l'alcali par la même raison que l'eau se colore. Les acides, même bouillans, ne l'attaquent pas, excepté l'acide nitrique, qui le dissout avec une couleur bleue en développant de l'oxide d'azote.

Oxide vanadique. — Cet oxide ne s'obtient pas pur comme l'oxide de molybdène, en chauffant le vanadiate d'ammoniaque; car il naît de là un mélange des trois oxides. On l'obtient au mieux par la voie sèche, en chauffant jusqu'au rouge, dans un vase dans lequel il ne peut s'oxider davantage, un mélange très-intime de 10 parties de sous-oxide avec 12 parties d'acide vanadique.

L'oxide ainsi préparé est noir, terreux et réuni en une masse, parce que l'acide vanadique se fond avant sa décomposition, et que l'oxide, au contraire, n'est fusible à aucune des températures que puisse supporter le verre. On obtient l'oxide hydraté par la voie humide en précipitant la dissolution d'un sel d'oxide vanadique, et mieux celle avec l'acide sulfurique, par le carbonate de soude que l'on ajoute en très-léger excès. Pour qu'il ne soit pas mêlé d'acide vanadique, il est nécessaire d'introduire dans la dissolution de l'oxide, avant sa précipitation, un peu d'hydrogène sulfuré, et ensuite de le dégager par une douce chaleur. On peut aussi dissoudre un peu de sucre dans le liquide et le chauffer ; mais dans ce cas, il doit contenir de l'acide en excès. L'hydrate se précipite en une masse grise, légère, se déposant difficilement, et le fluide est décoloré. S'il est encore bleu, c'est que le sel n'est pas entièrement précipité ; mais si, au contraire, il est brun, c'est qu'il contient du carbonate de soude en excès qui tient en dissolution un peu d'hydrate ; et enfin, s'il est vert, c'est que le sel n'était pas libre de tout acide vanadique. Le précipité, pour être lavé, ne doit pas être mis en contact avec l'air, parce qu'aussitôt il commence à devenir brun et ensuite vert. Néanmoins, au moyen de l'appareil à laver que j'ai décrit il y a quelque temps et qui laisse toujours l'entonnoir rempli d'eau, on parvient à le laver sans oxidation. On décante ensuite l'eau qui recouvrait l'oxide, on presse le précipité avec les précautions convenables entre du papier absorbant, et on le dessèche dans le vide. Si l'on a évité toute oxidation, il aura conservé, après avoir été séché, sa couleur grise ; autrement il brunit

légèrement. L'hydrate contient presque toujours une très-petite quantité d'acide carbonique, mais qui ne paraît pas essentielle à sa nature. Il ne se produit aucune effervescence par sa dissolution dans les acides, mais l'on remarque seulement à sa surface quelques bulles de gaz; quelquefois aussi cela n'arrive pas. Lorsque l'hydrate est chauffé dans le vide, il donne de l'eau et devient noir comme l'oxide préparé par la voie humide. Placé sur du papier de tournesol humide faiblement rougi, il ne le colore ni en rouge plus foncé, ni ne le bleuit : ce dernier effet prouve que le précipité n'a retenu aucun alcali. Pourtant après quelques heures il paraît une rougeur qui provient alors d'une oxidation plus élevée, et de la formation d'acide vanadique.

L'oxide vanadique se combine aussi bien avec les bases qu'avec les acides. Avec les derniers, il forme des sels dont les dissolutions dans l'eau sont bleues. L'hydrate d'oxide de vanadium est plus facilement dissous par les acides que l'oxide rougi, qui finit cependant par disparaître complètement. L'oxide de vanadium forme avec les bases des sels que l'on peut appeler vanadinites. Il est dissous avec une couleur brune par les alcalis carbonatés. Cette dissolution consiste en un mélange d'un bicarbonate et d'un vanadinite d'alcali. Il est aussi dissous par les alcalis bicarbonatés; mais cette dissolution est d'un bleu pâle, et paraît être un sel double d'alcali carbonaté neutre et d'oxide de vanadium carbonaté.

Acide vanadique. — On l'obtient en chauffant doucement le vanadiate d'ammoniaque (dont la préparation a été décrite par Sefstrom) dans un creuset ouvert, et en agitant fréquemment jusqu'à ce que la masse paraisse

d'un rouge sombre. La température ne doit pas aller jusqu'au rouge. Après le refroidissement, l'acide vanadique forme une poudre qui, d'après le degré de pulvérisation du sel ammoniacal, est d'un rouge de brique ou d'un jaune de rouille, et prend toujours par la pulvérisation une couleur de rouille d'autant plus claire qu'elle est plus fine. L'acide vanadique fond au commencement de la chaleur rouge, et l'on peut le chauffer fortement sans qu'il soit décomposé par la chaleur seule, pourvu qu'on ait le soin d'éviter le contact avec les corps capables de le réduire. Par le refroidissement, il se fige en une masse cristalline qui, dans le sens propre du mot, n'est qu'une agrégation de cristaux isolés et dans laquelle on rencontre par fois des cavités qui renferment de petits cristaux très-réguliers. Peu habile dans les recherches cristallographiques, je laisse à d'autres à déterminer leur forme. Au moment de cette cristallisation, il se dégage tant de chaleur que la masse, qui déjà auparavant avait cessé d'être rouge, le devient de nouveau; l'effet commence d'abord par la circonférence comme un anneau de feu, et se propage successivement jusqu'au milieu où il se maintient le plus long-temps; en outre, la masse se contracte très-visiblement, et après le refroidissement, elle se détache facilement du creuset. Elle est très-brillante, a une couleur rouge tirant sur l'orange, et ses bords minces sont jaunes et transparens. Si l'on fond l'acide avant qu'il ne soit entièrement oxidé, de façon qu'il contienne encore de l'oxide de vanadium, il ne se cristallise pas, comme on vient de le dire, mais au moment de la congélation il s'y produit des excroissances semblables à des choux-fleurs, et après le refroi-

dissement la masse est noire ; aussi ne peut-elle sortir du creuset. L'acide se comporte de la même manière lorsqu'il contient un oxide métallique. La cristallisation n'est point empêchée par une quantité très-faible d'oxide de vanadium ; mais la couleur de la masse figée est alors plus foncée et tirant sur le violet.

L'acide vanadique n'est ni conducteur de l'électricité, ni volatil ; il est insipide ; il rougit pourtant le papier de tournesol humide sur lequel on le place. Mêlé en poudre avec de l'eau, il s'y délaie en un lait jaune qui, comme l'eau argileuse, ne s'éclaircit que très-lentement. L'acide ainsi divisé en petites parties a, après avoir été séché, une couleur d'un beau jaune, entièrement comme l'hydrate d'oxide de fer formé sous l'eau par le fer métallique. Le fluide éclairci a une couleur jaune pure, est sans saveur, rougit le tournesol et ne laisse pas, après avoir été évaporé, un millième entier de son poids en acide vanadique. La plus grande partie de l'acide se dépose en anneaux autour du fluide en évaporation ; pourtant il se forme à la fin quelques petits cristaux jaunes. Ceux-ci ne sont point de l'acide vanadique, mais contiennent une combinaison de cet acide avec l'oxide de vanadium, formé par l'action réductrice de la poussière volant dans l'air et dont on ne peut empêcher l'accès pendant l'évaporation à l'air. Ces cristaux exposés à une chaleur rouge, donnent de l'eau et deviennent verts. Ils se dissolvent beaucoup plus facilement dans l'eau que l'acide vanadique.

Au reste, ni l'acide qui se dépose pendant l'évaporation sans cristalliser, ni la poudre jaune fine qui se sépare de l'acide par lévigation ne sont l'acide vanadique hy-

draté. L'un et l'autre, desséchés à une douce chaleur, ne perdent rien au rouge. Il est en général remarquable que, par la voie humide, l'acide vanadique n'a aucune disposition à cristalliser, tandis que, par la voie sèche, il la possède à un degré si élevé.

L'acide vanadique est insoluble dans l'alcool pur; mais il se dissout à un faible degré dans celui qui contient de l'eau.

Par la voie humide, il se réduit facilement en oxide, surtout lorsqu'il est combiné à un autre acide. L'acide nitreux lui-même s'oxide à ses dépens, car si l'on mêle de l'acide nitrique rouge fumant à une dissolution d'acide vanadique, le liquide deviendra bientôt bleu. En outre, il est réduit à l'état d'oxide par beaucoup de métaux, par les acides sulfureux, phosphoreux, oxalique, citrique et tartrique, par les sels oxidulés de plusieurs métaux, par le sucre, l'alcool, etc. L'acide vanadique, de même que les acides tungstique et molybdique, se comporte comme une base à l'égard des acides puissans, et forme une classe particulière de sels qui peuvent être nommés dans la nomenclature latine *salia hypervanadica*. Par conséquent il est dissous plus ou moins facilement par les acides. Sa dissolution dans l'acide hydrochlorique dissout l'or et le platine. Avec les bases, il forme des sels à différens degrés de saturation, dont la plus grande partie est plus ou moins soluble dans l'eau. D'après ce principe, il ne peut jamais être obtenu pur par la voie humide, car si l'on cherche à le séparer, on obtient, ou son sel basique avec un acide plus fort, ou un sel formé de la base existante avec un grand excès d'acide vanadique.

Au chalumeau, l'acide vanadique se comporte de la manière suivante : il se fond seul sur le charbon et se réduit dans la surface en contact avec ce corps, y pénètre et s'y fixe; mais la plus grande partie reste sur le charbon, et a la couleur et l'éclat du graphite. C'est du sous-oxide de vanadium ; il se dissout dans le borax et le phosphate d'ammoniaque et de soude, au feu d'oxidation, avec une couleur jaune qui au feu de réduction devient bientôt verte, comme pour le chrôme. Si le globule est très-coloré, il paraît brunâtre pendant qu'il est encore chaud, et la belle couleur verte ne se montre qu'après le refroidissement. La manière la plus sûre de le distinguer du chrôme consiste en ce que dans le feu d'oxidation la couleur se change en jaune, et que même, à mesure qu'on ajoute du fondant, le globule peut être entièrement soufflé sans couleur. L'acide fond avec le carbonate de soude et pénètre dans le charbon ; même lorsque l'acide vanadique se trouve en excès, il ne se réduit pas de manière qu'on puisse en déduire un caractère, seulement le métal divisé en petites parties ou le sous-oxide est entraîné par lévigation avec le charbon.

Combinaisons entre l'acide vanadique et l'oxide de vanadium. — Le vanadium forme, comme le molybdène et le tungstène, des combinaisons entre son acide et son oxide, qui sont solubles dans l'eau et colorées les unes en pourpre, les autres en vert ou en orange. Elles se forment tantôt par une oxidation plus élevée de l'oxide dans l'air, tantôt par la réunion immédiate de l'acide et de l'oxide par la voie sèche ou humide.

Oxide de vanadium pourpré. — Il se forme par l'oxidation de l'oxide hydraté dans une bouteille fermée

où l'oxidation est par conséquent bornée. En versant ensuite de l'eau dessus, il en résulte un liquide d'un vert brun sale, qui est un mélange de cette combinaison avec la suivante; si on le porte sur le filtre avec l'oxide et que, lorsque le liquide s'est écoulé, l'on y verse de l'eau fraîche en petite quantité, on obtiendra peu à peu l'oxide pourpré, mais dissous. Le liquide qui filtre a alors une belle couleur pourpre foncée. On le reçoit dans une bouteille fermée qu'il doit remplir. Mais la moindre quantité d'air en contact avec lui change par l'oxidation sa couleur en vert, et plus tard en jaune. Lorsque l'eau ne se colore plus, cela peut arriver encore si, après avoir laissé quelque temps la masse en contact avec l'air, on l'arrose de nouveau. Cette combinaison pourprée paraît être un vanadiate basique d'oxide de vanadium.

Vanadiate neutre d'oxide de vanadium ou *oxide de vanadium vert.* — On l'obtient très-facilement par la voie humide, de deux manières. La première consiste à faire sécher l'oxide de vanadium hydraté en plein air, et à le mettre ensuite en digestion dans un vase fermé et peu spacieux avec assez d'eau pour qu'il en soit rempli. On obtient une dissolution verte si concentrée, qu'elle en est opaque; filtrée et évaporée dans le vide, elle a donné une masse noire, fendillée, nullement cristalline, se redissolvant parfaitement dans l'eau. L'autre méthode consiste à mêler la solution d'un sel d'oxide de vanadium tout-à-fait neutre avec la solution d'un vanadiate également neutre; il en résulte un précipité vert, et le fluide paraît d'un vert foncé. On obtient un précipité, parce que la combinaison est très-peu soluble dans l'eau contenant un sel; et même on peut précipiter du liquide la

plus grande partie de ce qu'il tient en dissolution en y dissolvant du sel ammoniac. Une dissolution de cette combinaison dans l'eau, assez étendue pour être transparente, a une très-belle couleur d'un vert de gazon. Elle est insoluble dans l'alcool anhydre, mais l'alcool de 0,86 au contraire se colore en vert. Une faible dose d'alcali rend la couleur un peu plus foncée, sans détruire la combinaison verte; si l'on ajoute plus d'alcali, il se fait un précipité brun; les alcalis fixes rendent le liquide d'un brun jaune et l'ammoniaque le décolore. Ces changemens n'arrivent pas instantanément; les alcalis carbonatés, en excès, décomposent la combinaison avec l'aide de la chaleur, et le liquide devient brun. Cette combinaison est fusible; on l'obtient fondue en mélangeant exactement et chauffant 1 partie de sous-oxide et 6 parties d'acide vanadique. La masse fondue est verte, et sa poudre se dissout successivement dans l'eau en un liquide vert opaque.

Bi-vanadiate d'oxide de vanadium. — On obtient ce sel en précipitant un sel d'oxide de vanadium neutre avec un bi-vanadiate d'alcali. Cette combinaison se comporte presque comme la précédente; sous la forme solide, elle a la même couleur; mais en dissolution, elle tire davantage sur le vert-jaune. Elle est peu soluble dans l'eau, et le sel ammoniac l'en précipite complètement.

Vanadiate orangé d'oxide de vanadium. — On l'obtient en laissant au contact de l'air les dissolutions des combinaisons précédentes; par l'absorption de l'oxigène, la couleur passe successivement du vert au jaune, et à la fin devient orange. Si la solution est très-étendue, il se forme de l'acide vanadique; mais si elle en ren-

ferme au-delà d'un pour cent de son poids, il se forme alors la combinaison ci-dessus indiquée, qui, évaporée à une douce chaleur, donne une masse faiblement cristallisée en cristaux légèrement jaunâtres; elle se dissout de nouveau dans l'eau avec une couleur jaune-orange, et, soumise à l'action de la chaleur, elle perd son eau et devient verte. Une partie de cette combinaison peut être dissoute dans 22 $\frac{1}{2}$ parties d'eau; elle est aussi beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide vanadique.

Poids de l'atome du vanadium, et composition de son oxide.

Le seul procédé pour déterminer le poids atomique du vanadium qui puisse être porté à un haut degré d'exactitude, consiste dans la réduction de l'acide vanadique en sous-oxide, en le faisant rougir dans l'hydrogène. La circonstance unique qui pourrait, dans ce procédé, conduire à une erreur considérable, serait que l'acide, tel qu'on l'obtient par la fusion, ne fût pas entièrement oxidé, quoique cela puisse se découvrir facilement à sa couleur. Mais on peut obvier à cet inconvénient en chauffant l'acide un temps suffisant avant de le fondre. J'ai fait les quatre expériences suivantes :

a) 0,9805 gram. d'acide vanadique réduit par l'hydrogène, ont laissé 0,811 gr. de sous-oxide.

b) 0,5375 gram. de sous-oxide de vanadium, d'une apparence métallique, comme le sulfure de plomb, réduits par le charbon, dissous dans l'acide nitrique, et la dissolution évaporée à siccité, ont produit 0,6499 gr. d'acide vanadique fondu.

c) 2,2585 gram. d'acide vanadique ont laissé, par la réduction dans l'hydrogène, 1,869 gr. de sous-oxide.

d) 1,4605 gram. d'acide vanadique, traités de la même manière, ont donné 1,2075 gr. de sous-oxide. L'expérience a été faite dans un tube de porcelaine, dans un fourneau à vent, et à une très-forte chaleur.

Si l'on calcule ces résultats pour les comparer, on trouve que 100 parties de sous-oxide sont combinées

dans *a*	avec	20,901 parties d'oxigène
b		20,916
c		20,840
d		20,952

Le terme moyen est 20,927. La quantité d'oxigène du sous-oxide a été déterminée en exposant les 1,869 gram. de sous-oxide qui restaient dans l'expérience *c* à un courant de chlore sec et en chauffant ensuite sur une lampe à esprit de vin lorsqu'on a cru le chlore exempt d'air atmosphérique. Il en est résulté de l'acide vanadique qui est resté dans la boule et du chloride de vanadium qui s'est volatilisé et qui a été recueilli. Lorsque l'acide se fut fondu transparent dans le chlore, le courant fut interrompu, et on laissa refroidir la masse. L'autre partie de la boule contenait une petite portion d'une matière cristalline, qui paraissait avoir été sublimée, mais qui n'était proprement autre chose que de l'acide vanadique qui s'était déposé du chloride de vanadium, par la faible quantité d'air atmosphérique retenu dans le chlore qu'il est difficile d'en séparer entièrement. La masse fondue dans la boule pesait 0,755 gram.

et le sublimé apparent qui, après qu'on eut séparé la boule, put être pesé séparément, s'éleva à 0,0355 gr. Dans l'expérience *c*, on avait réduit 2,2585 gr. d'acide vanadique; mais ici il n'est resté que 0,755 gr. d'acide vanadique, c'est-à-dire un tiers de la quantité de l'acide employé primitivement; car $\frac{2,2585}{3} = 0,753$. Il s'ensuit aussi de là que, lorsque l'acide vanadique est réduit en sous-oxide par l'hydrogène, *deux* tiers de l'oxigène de l'acide s'en vont comme eau et *un* tiers reste dans la combinaison avec le métal pour la formation du sous-oxide.

Pour mettre encore plus ce résultat à l'abri de tout doute, on pesa une portion de chloride, dont on avait chassé l'excès de chlore par un courant d'air sec. Il fut alors dissous dans l'eau, mêlé à de l'acide nitrique et précipité avec le nitrate d'argent. 1,6385 gr. de chloride donnèrent 4,0515 gr. de chlorure d'argent, libre de vanadium. Le liquide filtré fut évaporé, et l'argent précipité par un peu d'acide hydrochlorique; après une nouvelle filtration, la dissolution fut évaporée jusqu'à expulsion de tout l'acide nitrique. Il resta 0,874 gr. d'acide vanadique fondu. La quantité du chlorure d'argent correspond à 0,9445 gr. de chlore, et celle-ci à 0,2881 gr. d'oxigène dans 0,874 gr. d'acide vanadique; ce qui, avec une très-faible différence, est une fois et demie autant d'oxigène que l'acide en aurait perdu par la réduction dans l'hydrogène. Il est très-naturel qu'un tel écart existe dans une opération analytique compliquée (1).

---

(1) Si l'on ajoute le chlore au vanadium contenu dans

Le calcul de ce résultat est facile. Si 100 parties de sous-oxide se combinent avec 20,927 parties d'oxigène pour former l'acide vanadique, et contiennent la moitié de cette quantité d'oxigène ou le tiers de l'oxigène existant dans l'acide vanadique, l'acide doit être ainsi composé :

Vanadium	74,0449	100,0000
Oxigène	25,9551	35,0533

Et le sous-oxide :

Vanadium	89,538	100,0000
Oxigène	10,462	11,6844

Le rapport de 1 : 3 entre l'oxigène du sous-oxide et celui de l'acide montre que l'acide doit contenir *trois* atomes d'oxigène, comme nous le trouverons constaté plus loin par sa capacité de saturation. Le nombre des atomes du radical doit être de 1 ou 2. Cela ne peut être décidé avec certitude tant que les formes cristallines des combinaisons ne seront pas comparées avec celles des autres corps dont le rapport atomique est connu. Mais comme nous verrons plus tard que l'acide sulfurique ne donne avec l'acide vanadique et la potasse aucune combinaison saline semblable à l'alun, il paraîtra plus vraisemblable que l'acide contient *un* atome du radical pour *trois* atomes d'oxigène.

---

l'acide, d'après le calcul, il en manque une petite quantité; la cause en est probablement dans une petite quantité d'eau contenue dans le chlore.

Dans ce cas, un atome de vanadium $= \dot{V} = 855,84$; un atome de son sous-oxide $= \dot{V} = 955,84$ et un atome d'acide vanadique $= \ddot{V} = 1155,84$.

Quant à ce qui concerne la composition de l'oxide vanadique, il est clair qu'il peut être composé, soit de deux atomes d'oxigène et d'un atome de vanadium, comme l'oxide du molybdène, ou de trois atomes d'oxigène et de deux de vanadium, comme l'oxide de chrôme. Pour décider cette question par l'expérience, j'analysai le sulfate d'oxide de vanadium, tel qu'il est précipité d'une solution concentrée, par l'alcool anhydre. 0,775 gr. de ce sel séché dans le vide sur du chlorure de calcium furent dissous dans de l'eau bouillante, mêlés avec de l'acide hydrochlorique et précipités par le chlorure de barium. Le précipité était blanc, mais pourtant pendant le lavage, et encore humide, il paraissait, par transparence, tirer faiblement, mais d'une manière visible, sur le bleu, et rougi, il tirait également au jaune. Il pesait alors 0,923. Il fut, à cause de cela, fondu avec du sulfate acide de potasse qu'il rendit jaune, et laissa, après avoir été épuisé par l'eau, 0,913 gr. de sulfate de baryte, qui était blanc, quoique l'on pût encore découvrir au chalumeau une légère trace de vanadium. La liqueur précipitée par le sel de baryte fut mêlée avec un peu d'acide sulfurique, filtrée, évaporée, et le résidu fut rougi jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique se fût volatilisé; il resta alors 0,341 gr. d'acide vanadique fondu; cette quantité ajoutée à celle retirée du précipité barytique par le sulfate de potasse donna 0,351 gr. d'acide vanadique, dans lesquels il y a 0,0912 gr. d'oxigène. Mais on trouve dans le sulfate de baryte obtenu 0,314 gr.

d'acide sulfurique qui supposent dans la base qu'il peut saturer 0,06267 d'oxigène, quantité qui, à une différence insignifiante près, est à l'oxigène contenu dans l'acide vanadique = 2 : 3. Nous trouvons donc que le sel contient : 0,3140 d'acide sulfurique, 0,3206 d'oxide vanadique et 0,1404 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est 0,1245, ou deux fois autant que celui de l'oxide vanadique. Il est évident que l'oxide = $\ddot{V}$ et le sel analysé = $\ddot{V}\,\ddot{S}^2 + 4\dot{H}$. Pour constater encore ce rapport, on précipita l'oxide du sulfate de vanadium par du carbonate de soude, et après l'avoir desséché, puis délivré d'eau en le chauffant au rouge dans le vide, il fut réduit par l'hydrogène. 0,762 gr. de l'oxide obtenu de cette manière perdirent par la réduction 0,071 gr. et laissèrent 0,691 gr. de sous-oxide. Mais 691 : 71 = 100 : 10,28, c'est-à-dire que l'oxide de vanadium avait perdu juste autant d'oxigène que le sous-oxide en contenait. D'après cette expérience, l'oxide de vanadium reste ainsi composé :

Vanadium	81,056	100,00
Oxigène	18,944	23,37

Combinaisons du vanadium avec le soufre et le phosphore.

L'affinité du vanadium pour le soufre ne se manifeste pas, du moins à une température peu élevée, car on peut le faire rougir dans une atmosphère de soufre sans qu'il en soit visiblement altéré. Cependant on peut le combiner de différentes manières avec le soufre. Il y a deux

degrés de sulfuration qui se comportent tous deux comme des acides, et qui peuvent être appelés sulfure de vanadium et vanadiure de soufre.

Sulfure de vanadium. — On peut l'obtenir aussi bien par la voie sèche que par la voie humide. Si l'on chauffe jusqu'au rouge du sous-oxide de vanadium dans de l'hydrogène sulfuré, il en est décomposé; de l'eau et de l'hydrogène se dégagent, et la masse absorbe deux atomes de soufre pour un atome de métal. Si l'on se sert pour l'expérience d'oxide de vanadium, il commence par se former du sous-oxide et il se volatilise du soufre et de l'eau. Le sulfure de vanadium formé par la voie sèche est noir, se laisse comprimer aisément, et prend par là un éclat qui n'est pourtant pas métallique. Grillé sur une cuiller de platine, il s'enflamme et brûle avec une flamme de soufre bleue, et lorsque celle-ci cesse, le platine est couvert tout autour du résidu d'une pellicule d'un beau bleu sur le bord le plus extérieur, et pourprée près de l'échantillon. Cette pellicule n'est pas entraînée par l'eau, mais elle disparaît lorsque l'on chauffe la cuiller jusqu'au rouge; on y aperçoit alors avec un microscope de petites gouttes d'acide vanadique. Le sulfure de vanadium est, dans cet état, tout-à-fait insoluble, par la voie humide, dans les alcalis et dans les acides, à l'exception de l'acide nitrique et de l'eau régale, qui le changent en sulfate d'oxide de vanadium.

Quoique les sels de l'oxide de vanadium ne soient pas décomposés par l'hydrogène sulfuré, ils le sont cependant par les hydrosulfates qui en précipitent du sulfure de vanadium. On l'obtient très-pur en ajoutant assez de

sel hydrosulfurique pour le redissoudre, ce qui a lieu avec une belle couleur pourprée extraordinairement intense, et en précipitant ensuite la solution avec de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique. Il est nécessaire pour cela que l'hydrosulfate ne contienne pas d'alcali bisulfuré, parce que le soufre excédant produirait du vanadiure de soufre. Le sulfure de vanadium se précipite avec une couleur brune, et lorsqu'il s'est enfin rassemblé, il est noir, lourd, contracté, et peut être lavé et desséché sans se décomposer. Le précipité n'est point soluble dans l'acide sulfurique ou l'acide hydrochlorique, pas même lorsqu'il est nouvellement précipité, quoique quelquefois le liquide acide duquel il s'est déposé tire légèrement sur le bleu après la filtration. Au contraire, au moyen d'une douce digestion, il est dissous aussi bien par la potasse caustique que par les alcalis sulfurés, en produisant une couleur pourpre qui caractérise les dissolutions des sulfovanadiates. Il est dissous par les alcalis carbonatés bouillans avec une couleur d'un jaune sale ou brune. Il est composé de 68,023 de vanadium et 31,977 de soufre.

Vanadiure de soufre. — Si l'on précipite une dissolution dans l'eau d'acide vanadique par l'hydrogène sulfurique, on obtient un précipité d'un brun gris, duquel les acides extraient de l'oxide de vanadium en abandonnant du soufre sans le moindre dégagement d'hydrogène sulfuré. Ce précipité n'est par conséquent autre chose qu'un mélange mécanique d'oxide hydraté et de soufre. On obtient le vanadiure de soufre en dissolvant de l'acide vanadique dans un hydrosulfate et en précipitant alors par l'acide sulfurique ou l'acide hydrochlorique

le liquide qui a pris une couleur d'un rouge de bière. Il se précipite avec une couleur brune, qui est beaucoup plus claire que celle du sulfure de vanadium, et lorsque l'on n'a pas ajouté l'acide en excès, le précipité est un sel peu soluble, formé par la sulfobase, et le vanadiure de soufre en grand excès. Pendant cette précipitation, le fluide acide paraît ordinairement d'un bleu beaucoup plus intense que dans celle du sulfure de vanadium. Le vanadiure de soufre peut aussi être lavé et séché sans altération. Sec, il est d'abord noir, mais sa poudre est d'un brun de foie. Par la distillation sèche, il donne de l'eau et du soufre et laisse du sulfure de vanadium. Il se dissout comme celui-ci dans les alcalis caustiques et carbonatés et dans les bases sulfurées, mais la solution a une couleur d'un brun rouge. Il est composé de 58,647 de vanadium et 41,353 de soufre.

Phosphure de vanadium. — On peut faire rougir le vanadium dans une atmosphère de phosphore sans qu'il en éprouve d'altération. Mais si l'on mêle de l'oxide de vanadium phosphaté avec un peu de sucre, et qu'on le chauffe dans une petite retorte jusqu'au rouge-blanc, on obtient du phosphure de vanadium sous la forme d'une masse boursoufflée, poreuse et d'un gris de sulfure de plomb qui se laisse comprimer fortement et prend la couleur et l'éclat métallique du graphite.

Combinaisons du vanadium avec les métaux.

Je n'ai pas eu occasion d'examiner la combinaison du vanadium avec les autres métaux. Elles seront vraisemblablement l'objet de nouvelles recherches du professeur

Sefstrom. Je crois avoir trouvé que le vanadium s'allie facilement. J'ai, par exemple, vu que, un creuset de platine dans lequel j'ai souvent traité l'acide vanadique à une température élevée, était allié à sa surface avec le vanadium, sans que pour cela la couleur et l'éclat du platine fussent altérés. Lorsqu'en effet on le fait rougir, les endroits alliés se couvrent d'acide vanadique. On enlève ce dernier avec de l'alcali, et le creuset étant chauffé de nouveau, il paraît de l'acide qui se renouvelle tant qu'il reste du vanadium. C'est la seule manière de le chasser parfaitement, parce que la fusion avec le bisulfate de potasse ou avec le borax et un peu de salpêtre ne l'enlève pas entièrement. Je n'ai pas trouvé ensuite le creuset endommagé.

Combinaisons salines du vanadium.

Très-peu de métaux donnent un aussi grand nombre de séries particulières de sels que le vanadium. Ces séries peuvent être divisées en deux classes principales : celles dans lesquelles le vanadium est le radical de la base saline et celles où il est le radical de l'acide. A la première classe appartiennent trois séries, à la dernière quatre, et peut-être même cinq.

Sels dans lesquels le vanadium est le radical de la base. — Ce sont : *a*) les sels avec l'oxide de vanadium comme base, et les sels haloïdes correspondans ; *b*) les sels avec l'acide vanadique comme base et les sels haloïdes corsespondans ; *c*) les sulfosels dans lesquels le sulfure de vanadium sert de base.

a) *Sels d'oxide de vanadium et ses sels haloïdes*

correspondans, *salia vanadica*. — Les caractères généraux de ces sels sont les suivans : leur dissolution dans l'eau est d'un beau bleu, mais moyennement foncé. Sous forme solide, ils sont d'un bleu foncé, ou d'un bleu moyen, quelques-uns même d'un bleu clair. Les sels basiques anhydres sont bruns, mais se dissolvent dans l'eau avec une couleur bleue. Plusieurs d'entre eux deviennent verts en dissolution, lorsqu'on les expose à l'air. Leur saveur est douceâtre et astringente, tout-à-fait comme les sels d'oxidule de fer. La plupart sont solubles dans l'eau. Ils sont précipités par les alcalis avec une couleur d'un gris blanc qui, par un excès d'un alcali fixe, devient brune, et la dissolution prend aussi la même couleur. L'ammoniaque donne aussi un précipité brun, mais le liquide se décolore. Ils sont précipités en un brun noir par les hydrosulfates, mais un excès du précipitant dissout le précipité avec une couleur pourpre plus foncée. Ils ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré seul. Ils donnent avec le cyanoferrure de potassium un précipité jaune qui à l'air devient vert. Avec l'infusion de noix de galle, il se développe une couleur d'un bleu si foncé que la solution semble comme de l'encre.

Sels haloïdes.

Chlorure de vanadium. — Ce sel n'a pu être obtenu jusqu'ici anhydre ; en vain ai-je fait passer lentement des vapeurs du chloride sur un mélange rouge de sous-oxide et de poudre de charbon. Le chloride se distille sans altération, et l'eau n'enlève pas la moindre trace de chlorure au mélange restant de sous-oxide et de

charbon. Lorsque j'essayai de distiller avec du chlorure de potassium du sulfate de vanadium aussi anhydre que possible, de l'acide vanadique resta dans la masse fondue, et il se dégagea de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique.

On obtient le chlorure de plusieurs manières par la voie humide. On dissout l'acide vanadique dans de l'acide hydrochlorique, ce qui se fait avec développement de chlore lorsqu'on chauffe la masse. La portion de chloride restante peut être décomposée, soit en la faisant digérer avec le sous-oxide, soit en y faisant passer de l'hydrogène sulfuré, ou en y ajoutant un peu de sucre. Ce dernier cependant doit être ajouté en quantité telle, qu'il n'en reste pas dans la dissolution sans être décomposé. La dissolution est bleue et peut être évaporée en un sirop bleu, sans donner de cristaux. Desséché par la chaleur, il fournit un vernis brunâtre qui, par une nouvelle dissolution, laisse indissoute une portion notable d'un sel basique; mais la solution est alors neutre et libre d'acide excédant. Elle n'est point précipitée par l'alcool anhydre, et lorsqu'une couche mince est abandonnée à une évaporation spontanée, elle se dessèche, devient d'un brun rouge et insoluble.

On obtient un chlorure d'une apparence toute différente en arrosant d'acide hydrochlorique concentré, et faisant digérer avec lui l'oxide que l'on retire du vanadiate d'ammoniaque en le rougissant dans une retorte. Il est d'un brun foncé, et livré à l'évaporation spontanée, il ne se dessèche pas, mais il produit un liquide noir pas tout-à-fait coulant. Étendu d'eau, il devient brun et transparent; mais si on l'évapore après qu'il a été étendu,

il devient bleu peu à peu. Je présumai d'abord que ce pouvait bien être une combinaison correspondante au sous-oxide. Mais ayant reconnu que, tout comme la dissolution de l'acide vanadique, elle développait du chlore, je vis que cela ne pouvait être. La cause du développement de chlore est que l'oxide rougi contient fréquemment du vanadiate d'oxide de vanadium. Pour découvrir si un autre degré d'oxidation était la cause de cette combinaison brune, je mêlai la dissolution concentrée de cette substance à de l'acide sulfurique, par lequel elle devint instantanément bleue, sans dégagement de gaz et sans précipité. De là il est clair que les chlorures bleu et brun ont une même composition, et qu'ils doivent être considérés comme des modifications isomériques dont, comme nous le verrons plus loin, le vanadium offre plusieurs exemples.

Lorsque le chlorure de vanadium est mêlé à une quantité d'ammoniaque insuffisante pour sa précipitation, on obtient un précipité qui est un sel double basique de chlorure, d'oxide et d'ammoniaque.

Le *bromure de vanadium* se comporte entièrement comme le chlorure; mais l'acide hydrobromique dissout l'oxide de vanadium rougi avec une couleur bleue et non brune. Par l'évaporation spontanée, une dissolution neutre devient verte, ce qui n'arrive pas si facilement avec le chlorure. Dans le vide, il se dessèche en une gomme bleue qui, par une douce chaleur, devient d'un violet-brun, mais qui se redissout presque parfaitement dans l'eau. Lorsqu'une dissolution sirupeuse est mêlée avec de l'alcool anhydre, elle se prend en gelée après peu de temps, parce que l'alcool précipite le bromure;

mais lorsque l'alcool est évaporé, elle redevient fluide. L'ammoniaque en précipite aussi un sel double basique.

L'*Iodure de vanadium* s'obtient, comme la plupart des sels suivans, par la dissolution de l'oxide hydraté dans l'acide hydriodique. Il est bleu comme le bromure, mais il devient plutôt vert à l'air. Après une évaporation spontanée, il laisse une masse à moitié fluide, d'un brun noir, qui est soluble dans l'eau, et de laquelle l'acide sulfurique dégage de l'iode. Il paraît être composé de vanadiate d'oxide de vanadium et d'un iodide de vanadium sursaturé d'iode. Je n'ai pas poussé mon examen plus loin.

Le *Fluorure de vanadium* est bleu; il devient brun par la dessication, mais il se redissout parfaitement dans l'eau. Abandonné à une évaporation spontanée, il se change à la fin en une masse verte sirupeuse dans laquelle se forment des cristaux verts. Elle est soluble dans l'alcool qui ne rétablit pourtant pas sa couleur bleue; mais elle la reprend facilement par l'hydrogène sulfuré. Le fluorure de vanadium donne, avec le fluorure de potassium et le fluorure de sodium, des sels doubles, bleus, très-solubles dans l'eau et qui ne le sont point dans l'alcool.

Fluovanadiure de silicium. — Il est bleu, et par une prompte évaporation, il se dessèche en une masse bleue qui commence à se boursouffler à une douce chaleur comme l'alun. Par une évaporation spontanée, il donne un sirop mêlé de cristaux, comme le fluorure pur.

Cyanure de vanadium. — On l'obtient par la digestion de l'oxide hydraté avec l'acide hydrocyanique dans un vase fermé; l'hydrate devient gélatineux et d'un

brun foncé. Le cyanure se laisse laver et sécher sans devenir vert. Il est dissous par le cyanure de potassium, mais la dissolution, abandonnée à une évaporation spontanée, exhale l'odeur d'acide cyanique et abandonne du vanadiate de potasse.

Cyanure de vanadium avec cyanure de fer. — Cette combinaison se précipite avec une belle couleur jaune de citron, lorsqu'on mêle une dissolution d'un vanadiate qui ne contient point d'acide vanadique avec le cyanoferrure de potassium ordinaire. Le précipité est très-volumineux, ne se dissout pas dans les acides, du moins pas en quantité notable, et colore continuellement l'eau de lavage en jaune. Il devient verdâtre à l'air, et après avoir été séché, il est vert et donne une belle poudre verte.

Cyanure de vanadium avec cyanide de fer. — On l'obtient en précipitant un vanadiate par le cyanoferrure rouge de potassium; il est en une masse verte gélatineuse.

Sels oxigénés.

Sulfate d'oxide de vanadium. — La manière la plus facile d'obtenir ce sel est de dissoudre à chaud l'acide vanadique dans l'acide sulfurique étendu d'un poids égal d'eau, et d'y ajouter un peu d'acide oxalique, tant que l'on remarque un dégagement d'acide carbonique, ou jusqu'à ce que le sel soit entièrement bleu. En étendant la solution avec de l'eau froide et en y faisant passer du gaz hydrosulfurique jusqu'à ce que tout l'acide vanadique soit détruit, on obtient le sel parfaitement pur. En se servant d'alcool ou de sucre, le sel est tou-

jours mêlé d'une matière organique qui se charbonne lorsqu'on le fait évaporer.

La dissolution acide obtenue étant évaporée sur un bain de sable, l'acide se concentre et le sel se dépose en croûte cristalline d'un bleu pâle. On laisse ensuite égoutter l'acide qui retient un peu de sel en dissolution. On enlève l'acide adhérant au sel par plusieurs lavages à l'alcool, on l'en recouvre ensuite et on le laisse quelque temps avec lui. Par là il se précipite en une poudre volumineuse d'un bleu céleste composée de belles écailles cristallines, qui portées sur un filtre et lavées avec de l'alcool anhydre, sont alors desséchées dans le vide sur du chlorure de calcium sec et poreux.

Dans cet état, le sulfate de vanadium a les propriétés suivantes. Agité dans l'eau, il surnage sans d'abord se dissoudre visiblement; cela arrive pourtant peu à peu, de sorte que, après douze heures, la plus grande partie est dissoute. A l'air, il coule en un liquide bleu, et cela se fait beaucoup plus vite, particulièrement dans un air chaud et humide, qu'une égale quantité de sel ne se dissout dans l'eau à 12°. La dissolution est beaucoup plus prompte dans l'eau à 60° et surtout bouillante que dans l'eau froide; l'alcool anhydre en dissout extrêmement peu; mais l'alcool de 0,833 le dissout en grande quantité. Si l'on fait fondre ce sel dans un lieu chaud, sous une cloche sous laquelle on place aussi de l'eau, et que l'on abandonne ensuite cette solution à elle-même dans de l'air sec, plusieurs petits points cristallins commencent à s'y montrer après six ou huit jours, et d'autant plus vite que l'air est plus froid. Ils croissent lentement en groupes de beaux cristaux, d'un bleu très-foncé, et

généralement tellement réunis, qu'il est impossible de déterminer aucune forme régulière. Cependant j'ai obtenu deux fois des prismes droits avec des bases rhomboïdales, d'une épaisseur plus grande que la hauteur du prisme, et dont les extrémités des bords aigus du prisme étaient garnies de petites surfaces triangulaires. Ces cristaux s'étaient formés dans une dissolution parfaitement neutre; mais un très-faible excès d'acide favorise plutôt la cristallisation qu'il ne l'empêche; un excès plus considérable fait prendre d'abord toute la masse, mais ensuite elle redevient fluide et ne peut cristalliser que par l'évaporation à la chaleur.

J'ai tout lieu de croire que le sel précipité par l'alcool, et le sel cristallisé d'un bleu foncé, contiennent même quantité d'eau. Il résulte d'une expérience sur sa composition, faite par l'analyse de l'oxide, que pour 40,15 parties d'acide sulfurique, il contient 42,16 parties d'oxide de vanadium, et 17,59 parties d'eau. Quant à la différence qui existe entre ce sel et celui qui se forme dans une dissolution acide par la concentration au moyen de la chaleur, je ne la connais point. Il doit pourtant en exister une, puisqu'il se dissout dans l'alcool anhydre, et qu'alors la couleur bleue est beaucoup plus faible que celle de l'autre. Il est possible que ce soit un sel acide que l'alcool ramène à l'état neutre.

Le sulfate d'oxide de vanadium est décomposé par la chaleur dans une retorte; il donne d'abord de l'eau, ensuite de l'acide sulfureux, puis de l'acide sulfurique anhydre, et enfin il reste de l'acide vanadique fondu sans aucune trace d'acide sulfurique.

Lorsque l'hydrate d'oxide de vanadium est dissout

dans l'acide sulfurique jusqu'à entière saturation, et que l'on fait évaporer cette solution à une douce chaleur, on obtient alors une masse bleue transparente non cristallisée. On l'obtient encore en faisant évaporer la solution dans le vide. Ce composé paraît être un sel basique soluble. Par une évaporation spontanée, il devient vert et dépose à un certain degré de concentration de l'oxide vert, et ensuite la solution devient neutre et d'un bleu pur. Lorsque ce sel, après avoir été desséché à 30°, température à laquelle il conserve sa couleur bleue, est chauffé pendant un certain temps jusqu'à 100°, il devient brun; mais en se redissolvant ensuite dans l'eau, il reprend sa couleur bleue.

Sulfate de potasse et de vanadium. — On l'obtient par le mélange des dissolutions des deux sels, en laissant un léger excès de sel de vanadium; on évapore ensuite en un sirop clair, et on précipite par l'alcool. Le précipité est d'un bleu clair. Le sel est facilement dissout par l'eau; la dissolution se dessèche en une masse gommeuse, opaque, d'un bleu pâle, qui reste long-temps molle, et lorsqu'elle est devenue tout-à-fait dure, la cassure en est vitreuse.

Nitrate d'oxide de vanadium. — On obtient ce sel en dissolvant le sous-oxide, le métal, ou l'hydrate d'oxide dans l'acide nitrique. Sa dissolution est bleue. Il n'est pas oxidé davantage à l'état hydraté lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide. Lorsqu'au contraire on fait évaporer spontanément une dissolution entièrement saturée d'hydrate d'oxide, elle devient à la fin verdâtre, et finit par se dessécher en une masse rouge d'a-

cide vanadique, qui contient pourtant encore un peu d'acide nitrique.

Phosphate d'oxide de vanadium. — Ce sel neutre coule à l'air en un sirop bleu épais. Après avoir été parfaitement desséché, il devient blanc, et se soulève comme l'alun calciné. Au rouge blanc, il prend de la consistance, mais ne fond pas complètement; il devient noir et ne se dissout plus dans l'eau. Si l'on ajoute à la dissolution du sel neutre un peu d'acide phosphorique en excès, que l'on évapore ensuite la solution, et qu'on l'expose quelque temps à une température de 40°, alors le sel neutre se cristallisera dans l'acide maintenant incolore qui en forme l'eau mère. L'acide peut être séparé au moyen de l'alcool, mais les cristaux qui s'affaissent par un léger mouvement, prennent l'humidité de l'air, et coulent en un magma épais. Si l'on mêle la dissolution du sel neutre ou acide avec de l'alcool, il se forme un précipité d'un gris blanc, qui d'abord est très-gélatineux, mais qui, laissé sur le filtre avec de l'alcool, se rassemble et devient blanc par la dessication avec une faible teinte de bleu. L'eau rend le précipité tout de suite bleu; mais l'eau chaude même ne le dissout pas entièrement, et laisse un sel basique.

Arséniate d'oxide de vanadium. — Une dissolution qui contient l'acide arsénique en excès, livrée à l'évaporation tant spontanée qu'artificielle, dépose une croûte qui est un assemblage de petits grains cristallins d'une belle couleur bleue; l'acide excédant peut être facilement enlevé par l'eau. Ce sel se dissout si lentement dans l'eau bouillante, et même dans celle à laquelle on a ajouté de l'acide arsénique, qu'il semble y être complètement in-

soluble. Il s'y dissout cependant peu à peu, et, une fois dissout, il ne se sépare plus. L'acide hydrochlorique le dissout promptement. Lorsque l'acide arsénique est complètement saturé d'hydrate d'oxide de vanadium, et que l'on évapore la solution, on l'obtient partie en sel cristallin mentionné, partie en une masse gommeuse qui est beaucoup plus soluble et paraît être un sel basique. L'alcool précipite l'arséniate d'oxide de vanadium comme le phosphate.

Borate d'oxide de vanadium. — Ce sel est insoluble dans l'eau, et se précipite lorsqu'on mêle des dissolutions de sulfate d'oxide de vanadium et de borax. Le précipité est d'un blanc grisâtre et se dissout avec une couleur bleue dans un excès d'acide borique, mais il devient promptement vert à l'air. Lorsqu'on fait passer par cette dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient un liquide d'un brun jaune foncé, qui est parfaitement clair. Ce liquide est une dissolution de sulfure de vanadium dans l'acide borique. En y instillant quelques gouttes d'acide sulfurique, le vanadium sulfuré se précipite à l'instant, et le liquide devient incolore. La dissolution étant exposée à l'air, sa couleur s'affaiblit de plus en plus et passe au vert. Par l'évaporation, on obtient une masse d'un vert foncé mêlée d'oxide de vanadium vert, de soufre et de paillettes d'acide borique.

Carbonate d'oxide de vanadium. — Ce sel ne paraît pas pouvoir exister. J'ai dit plus haut que le précipité que produit un alcali carbonaté n'en contient aucune trace; il paraît pourtant pouvoir exister comme sel double, parce que les bicarbonates d'alcali dissolvent l'hy-

drate avec une couleur bleue. Je n'ai néanmoins entrepris aucune recherche pour produire ce sel.

Le silicate d'oxide de vanadium est précipité en une poudre d'un gris clair, qui à l'air devient d'abord brune, et ensuite verte, et qui n'est point soluble dans l'eau lorsqu'elle a pris la couleur verte.

Molybdate d'oxide de vanadium. — Par la double décomposition du sulfate d'oxide de vanadium et du molybdate d'ammoniaque, on obtient une dissolution pourprée entièrement semblable à celle du tungstate d'oxide de molybdène, mais pas de précipité; elle devient bleue à l'air et ensuite jaune sans donner de précipité. Pensant que peut-être il se formait par là du vanadiate d'oxide de molybdène, je mêlai un sel d'oxide de molybdène à une dissolution de vanadiate d'ammoniaque, mais la liqueur devint jaune.

Le tungstate d'oxide de vanadium se précipite de dissolutions concentrées, par double décomposition, en une masse d'un jaune brun. Il s'en dissout une plus grande partie par l'addition de l'eau, et enfin le tout se dissout à mesure que l'oxide de vanadium se change en acide. La dissolution est alors jaune.

Chromate d'oxide de vanadium. — L'acide chromique dissout l'oxide hydraté avec une couleur jaune brune; la dissolution se dessèche en un vernis brillant d'un brun foncé, qui n'est plus entièrement dissout par l'eau. Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de l'eau, on obtient une dissolution jaune, de laquelle l'hydrogène sulfuré précipite ce qui est dissout avec une couleur d'un vert pâle, vraisemblablement en sulfochromate de vanadium.

Oxalate d'oxide de vanadium. — En saturant l'acide oxalique avec l'hydrate de l'oxide, et en évaporant, on obtient une belle masse d'un bleu pur, transparente, gommeuse, peu soluble dans l'eau froide, mais se dissolvant facilement dans l'eau chaude. Si l'on ajoute un peu d'acide oxalique à la dissolution de ce sel, et qu'on l'abandonne à une évaporation spontanée, on obtiendra un sel bleu cristallin qui se dissout facilement dans l'eau. Il est incertain si le premier de ces sels est basique et le dernier neutre, ou si le premier est neutre et le dernier acide; la première conjecture est la plus vraisemblable.

L'oxalate d'oxide de vanadium et de potasse est soluble dans l'eau, et ne cristallise pas, mais il se dessèche en un vernis d'un bleu foncé, qui se dissout lentement dans l'eau. L'acide oxalique et l'oxalate de potasse acide dissolvent tous deux l'acide vanadique et le changent en un sel d'oxide.

Le tartrate d'oxide de vanadium a une belle couleur bleue. Il se dessèche peu à peu en une masse bleue fendillée, transparente, qui se redissout dans l'eau, à la température ordinaire de l'air, avec une lenteur remarquable. Il est dissout par l'ammoniaque caustique avec une belle couleur de pourpre tirant au bleu. La dissolution perd bientôt sa couleur par l'accès de l'air, parce qu'il se forme alors du vanadiate d'ammoniaque. L'acide tartrique dissout l'acide vanadique, le décompose en partie, et donne un sel d'oxide.

Le tartrate d'oxide de vanadium et de potasse présente une masse bleue, en forme d'extrait, à la fin fendillée, dont la couleur tire visiblement sur le violet. On obtient très-facilement ce sel en dissolvant l'acide vana-

dique dans le bitartrate de potasse. Une partie de l'acide tartrique est décomposée par l'oxigène de l'acide vanadique, et il se forme un peu de vanadinite de potasse dont la présence est vraisemblablement la cause pour laquelle le sel tire sur le violet. L'ammoniaque caustique le colore en pourpre sans produire de précipité.

Le citrate d'oxide de vanadium donne une dissolution bleue. Desséché, il est d'un bleu si foncé qu'il paraît noir. Il ne montre aucun indice de cristallisation ; il se redissout après avoir été parfaitement desséché. L'eau froide le dissout lentement et se colore en bleu foncé. L'ammoniaque caustique le dissout avec une couleur d'un jaune brun plus foncé ; mais l'oxidation de l'oxide de vanadium par l'accès de l'air, la détruit bientôt entièrement.

Acétate d'oxide de vanadium. — L'acide acétique étendu ne dissout, même par l'ébullition, qu'un peu d'hydrate d'oxide de vanadium. La dissolution est d'un bleue pâle, et dépose après une évaporation spontanée une petite quantité d'une poudre blanche, qui devient verte par la dessication. L'acide acétique concentré dissout davantage d'oxide. La solution est d'un beau bleu ; mais elle devient verte par l'évaporation spontanée, et dépose à la fin des cristaux microscopiques d'une couleur verte foncée, qui sont partie en cubes, partie en prismes courts rectangulaires, et qui se dissolvent très-lentement dans l'eau, avec une couleur verte. Il ne se fait point de précipité lorsque les dissolutions concentrées d'acétate de potasse et de sulfate d'oxide de vanadium sont mêlées ensemble.

Succinate d'oxide de vanadium. — L'acide succi-

nique dissout aussi peu, ou même moins d'hydrate d'oxide que l'acide acétique étendu. Le liquide a à peine une tendance au bleu, et laisse, après avoir été évaporé à la température ordinaire de l'air, une poussière blanche mêlée avec des cristaux de l'acide. Les sels de l'oxide de vanadium ne sont pourtant pas précipités par les succinates neutres; mais le mélange, mis en contact avec l'air, commence bientôt à verdir.

Formiate d'oxide de vanadium. — L'acide formique artificiel dissout facilement l'oxide hydraté. Après une évaporation spontanée, on obtient une masse saline bleue, opaque, facilement soluble dans l'eau. Si l'épaisseur de la dissolution est faible, le sel, par la dessication à l'air, devient violet, et ne se redissout plus complètement dans l'eau. Tant que la dissolution contient de l'acide libre en excès, le sel reste bleu; mais privé de l'excès d'acide par la dessication, il donne une dissolution d'un vert foncé après dix ou douze heures.

Benzoate d'oxide de vanadium. — Une dissolution bouillante d'acide benzoïque dissout très-peu d'oxide de vanadium. Par l'évaporation, le sel se dépose en une poudre jaunâtre, entre les cristaux de l'acide en excès. Les benzoates ne donnent aucun précipité avec les sels de l'oxide de vanadium.

Tannate d'oxide de vanadium. — Un sel d'oxide de vanadium mêlé à une dissolution du tannin de la noix de galle, prend la couleur de l'encre; et si on laisse le liquide se reposer, il donne un précipité noir, volumineux, et devient transparent et légèrement bleuâtre. Mais si l'on mêle une infusion de noix de galle à un vanadiate, le sel devient d'abord vert, ensuite bleuâtre,

et enfin noir comme de l'encre, sans être précipité. S'il est étendu de beaucoup d'eau, on obtient une dissolution claire, d'un bleu foncé, que l'air rend verte peu à peu. On peut employer la dissolution concentrée comme l'encre; elle est plus noire que celle du tannate de fer, et coule bien plus facilement de la plume que celle-ci, parce qu'elle forme une dissolution, et n'a pas besoin d'être épaissie par la gomme. L'écriture n'est pas altérée à l'air, ni enlevée par l'eau. L'acide hydrochlorique, l'eau de chlore, les alcalis caustiques, etc., par lesquels l'écriture avec l'encre ordinaire est soudainement effacée, laissent l'écriture de celle-ci lisible, quoiqu'ils en altèrent la couleur. Pourtant on peut l'enlever en la traitant alternativement par le chlore et les alcalis. Cette encre ne peut pas être conservée long-temps dans un vase ouvert, parce que ses parties s'oxident peu à peu, et la couleur passant du bleu noir au vert, l'écriture ne reste plus parfaitement noire.

Sels dans lesquels l'acide vanadique sert de base, et sels haloïdes correspondans, salia hypervanadica.

Je n'ai pas suffisamment étudié ces sels; leur couleur est rouge ou d'un jaune de citron. Leur saveur est fortement astringente, avec un arrière goût acide, semblable à celle des sels d'oxide de fer. La dissolution est tantôt incolore, tantôt jaune ou rouge. Cette différence, sous le rapport de la décoloration et de la coloration de la solution, se montre aussi pour l'acide vanadique, même dans ses combinaisons avec les bases salifiables. Je dirai plus tard à quelle cause je l'attribue. Les disso-

lutions dans lesquelles les acides sont exactement saturés d'acide vanadique se troublent par l'ébullition ou l'évaporation, et donnent des précipités d'un rouge brun, qui sont des sels basiques. Exposées long-temps à l'air, ces dissolutions deviennent souvent peu à peu vertes, ce qui doit être attribué à l'action réductrice de la poussière dans l'air. Elles sont d'abord précipitées en brun par les alcalis, et le précipité est ensuite dissout avec une couleur jaune ou même sans couleur. Elles sont précipitées avec une couleur verte par le ferrocyanure de potassium, et quelque temps après leur mélange avec une infusion de noix de galle, il s'y forme un dépôt d'un bleu noir.

Sels haloïdes.

Chloride de vanadium. — On l'obtient en mêlant le sous-oxide de vanadium avec un peu de charbon pulvérisé, et en faisant passer un courant de chlore sur le mélange, pendant qu'on le chauffe au rouge obscur. Le chloride se volatilise et se condense dans les parties les plus froides de l'appareil en un fluide d'un jaune foncé qui est en même temps ordinairement saturé de chlore. Pour en séparer le chlore, on dirige à travers le chloride un courant d'air, qui doit d'abord avoir été séché par le chlorure de calcium fondu; l'air entraîne le chlore. A la vérité, il enlève aussi un peu de chloride, mais on peut le recueillir en faisant passer l'air à travers de l'eau ammoniacale. Lorsque le courant d'air ne sent plus le chlore, mais l'acide hydrochlorique pur, il faut l'interrompre. La couleur du liquide devient

par là notablement plus claire. Le chloride a les propriétés suivantes : il est d'un jaune clair ; exposé à l'air, il donne des vapeurs d'un jaune rouge dues à de l'acide hydrochlorique et à de l'acide vanadique qui se précipite dans l'air ; il s'altère très-promptement, devient rouge, se couvre d'acide vanadique et s'épaissit. Il a alors entièrement la même saveur que le chloride de fer. Le chloride bout à une température supérieure à 100°. Etendu d'un peu d'eau, il se trouble, à cause de l'acide vanadique qui est précipité ; mais si on ajoute davantage d'eau, celui-ci se redissout en un liquide clair faiblement coloré en jaune, qui quelques jours après devient d'abord vert, et ensuite bleu, en dégageant du chlore. Il peut être mêlé d'alcool anhydre, sans pour cela être précipité. Il bleuit pourtant et développe de l'éther. Il n'est point décomposé par le potassium avec lequel on peut le faire bouillir ; mais ce métal brûle dans sa vapeur, et réduit le vanadium. Il ne dissout pas le vanadium ou un autre métal ; mais si on fait intervenir l'action de l'eau, il est alors promptement réduit en chlorure.

Le chloride peut être combiné avec l'eau en dissolvant l'acide vanadique dans l'acide hydrochlorique concentré ; la dissolution ne reste pas long-temps sans développer du chlore et verdir.

Le chloride absorbe le gaz ammoniaque avec une grande avidité, et s'échauffe tellement, qu'une partie du sel se sublime avec une couleur blanche, sans cependant aucun indice de cristallisation. J'ai déjà dit que, par une chaleur peu élevée qui n'a pas besoin d'être portée au rouge, le sel est décomposé dans un courant de gaz

ammoniaque, qu'il se produit du sel ammoniac et de l'azote, et qu'il reste du vanadium réduit.

Je n'ai pu combiner le vanadium avec l'iode par la voie sèche, qu'en faisant rougir le métal dans la vapeur d'iode.

Fluoride de vanadium. — L'acide hydrofluorique dissout facilement à une douce chaleur l'acide vanadique en un liquide incolore qui, après l'évaporation de l'acide excédant à une chaleur modérée, laisse une masse saline incolore. Par une chaleur plus élevée, il se dégage encore de l'acide, et le sel devient rouge, mais il se dissout cependant dans l'eau sans la colorer. A une chaleur plus élevée encore, on obtient de l'acide hydrofluorique et de l'acide vanadique. Il n'est pas décidé, d'après cette expérience, s'il se forme un fluoride volatil. Avec l'acide vanadique, le fluorure de sodium et l'acide sulfurique fumant, on n'obtient que de l'acide hydrofluorique, et l'acide vanadique reste dans le sulfate acide de soude.

Acide vanadique avec fluorure de silicium. — L'acide hydrofluo-silicique dissout l'acide vanadique avec une couleur rouge. Après l'évaporation, on obtient une masse d'un rouge orange qui n'est plus dissoute parfaitement par l'eau, mais elle se colore en jaune, et se change en une masse verte volumineuse, qui est dissoute par l'acide sulfurique avec une couleur rouge, et il se dégage du fluorure de silicium et de l'acide hydrofluorique.

Cyanure de fer avec cyanure de vanadium. — Ce composé se précipite en une substance floconneuse d'un beau vert, par le mélange d'une solution d'acide vanadique avec le ferro-cyanure de potassium ordinaire. Il se forme aussi, lorsque la combinaison jaune de cyano-

gène s'oxide à l'air ; mais elle est alors basique. Il n'est point dissout par les acides.

Sels oxigénés.

Sulfate d'acide vanadique. — Pour obtenir cette combinaison suffisamment saturée, on dissout, à l'aide de la chaleur, de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique étendu de moitié son poids d'eau, et on évapore l'excès de l'acide sur une lampe à esprit de vin à la température la plus basse qui puisse suffire, et lorsque le sel ne fume plus, on retire la lampe. On trouve le sel au fond du creuset en petites écailles cristallines d'un brun rouge. Il coule très-promptement à l'air en un sirop d'un brun de rouille, que l'on peut étendre d'eau et d'alcool anhydre sans qu'il se trouble. La dissolution aqueuse se trouble par l'ébullition, et après qu'on a séparé le précipité, la dissolution contient un sel acide qui, par l'évaporation, donne un sirop rouge dont la saveur est fortement acide. On obtient un sel basique soluble dans l'eau, en dissolvant dans de l'acide nitrique le sel neutre bleu d'oxide et en évaporant la dissolution jusqu'à siccité. Il reste alors une masse saline rouge qui se fond à l'air, se dissout dans l'eau presque sans la colorer, et dans laquelle l'acide est combiné avec 1 $\frac{1}{2}$ plus de base que dans le sel neutre.

Sulfate de potasse avec sulfate d'acide vanadique. — On obtient ce composé en mélangeant du vanadiate de potasse avec de l'acide sulfurique ; la dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, devient d'abord rouge, ensuite se décolore, et enfin dépose des grains

jaunes qui sont composés d'aiguilles cristallines microscopiques. Ces grains sont très-peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Nitrate d'acide vanadique.—L'acide nitrique étendu dissout un peu d'acide vanadique avec une couleur jaunâtre. Si l'on évapore la dissolution à la température ordinaire de l'air, on obtient une masse rouge, de laquelle l'eau extrait encore un peu de nitrate d'acide vanadique.

Phosphate d'acide vanadique. — Si l'on dissout du phosphate d'oxide de vanadium dans de l'acide nitrique, que la solution soit évaporée jusqu'à ce que le liquide devienne rouge et exhale des vapeurs d'acide nitrique, et qu'enfin on la laisse refroidir lentement, le phosphate d'acide vanadique se cristallise alors en une masse jaune-citron de jolis petits grains cristallins. L'eau-mère acide refroidie est incolore, mais elle donne encore un peu de sel par la dessication. L'acide peut être séparé du sel jaune par l'eau qui ne dissout ce dernier que très-lentement, avec une couleur jaune-citron. Le sel contient de l'eau de cristallisation, et lorsqu'il en est débarrassé il est d'un jaune de paille.

Si l'on dissout immédiatement l'acide vanadique dans l'acide phosphorique, on obtient une dissolution rouge qui, par l'évaporation, donne une masse rouge déliquescente.

Phosphate de soude avec phosphate d'acide vanadique. — L'on obtient ce sel double en mêlant du phophate et du vanadiate de soude et en évaporant à une douce chaleur la solution à laquelle on a ajouté de l'acide nitrique. La dissolution devient par là incolore, et donne après l'évaporation un sel jaune-citron en gros

grains et en mamelons qui sont composés d'aiguilles minces cristallines groupées ensemble. Il se dissout lentement dans l'eau et peut être séparé de son eau-mère. Laissé long-temps dans l'eau, il se dissout en un liquide jaune qui ne se cristallise plus par l'évaporation, mais se dessèche en un vernis d'un jaune pâle que l'eau dissout de nouveau.

Phosphate d'acide silicique avec phosphate d'acide vanadique. — Ce sel extraordinaire dans son espèce se forme des scories pendant le traitement pour la préparation de l'acide vanadique, et mérite l'attention, parce qu'il se présente en belles écailles cristallines qui, lorsque le liquide est agité, brillent comme le margarate acide de soude dans une dissolution de savon. Après que l'analyse m'en eût fait connaître la composition, je réussis à le préparer en mêlant ensemble du phosphate, du vanadiate et du siliciate de soude, en dissolvant ces sels dans l'acide nitrique, et en évaporant le tout jusqu'à ce qu'il reste une masse d'un jaune citron, semblable à du gruau. En la délayant avec de l'eau, il parut alors des écailles brillantes qui, jetées sur le filtre, furent lavées deux ou trois fois avec de l'eau à la glace, et pressées enfin entre du papier absorbant. Elles sont assez solubles dans l'eau; la dissolution est jaune, et, après une évaporation spontanée, elle donne de nouveau le sel en écailles cristallines. De faibles causes réductrices le rendent facilement vert. Lorsqu'il est débarrassé de l'eau de cristallisation qu'il contient, il devient d'un jaune de paille. Il est composé de 30,0 parties d'acide phosphorique, 39,0 d'acide vanadique, 19,5 d'acide silicique et 11,5 d'eau, ce qui répond à la for-

mule $\dddot{Si}^2 \underline{\dddot{P}} + \dddot{V}^2 \underline{\dddot{P}} + 6\underline{\dot{H}}$. L'analyse en a été faite en déterminant d'abord l'eau de cristallisation et en dissolvant ensuite le sel dans du carbonate d'ammoniaque qui sépare l'acide silicique. L'excès d'ammoniaque étant évaporé, le vanadiate d'ammoniaque a été précipité par le sel ammoniac, et finalement l'acide phosphorique par un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque.

J'ai lieu de croire que plusieurs acides, outre l'acide phosphorique, donnent avec les acides silicique et vanadique de semblables sels doubles, et que l'opiniâtreté avec laquelle l'acide silicique accompagne l'acide vanadique dans les dissolutions acides dépend de cette circonstance. Maintes fois lorsqu'il est séparé par les alcalis et que l'on cherche à le laver, il diminue et se dissout peu à peu, de même que l'acide silicique que l'eau précipite du fluorure de silicium. Il est au reste très-facilement découvert au chalumeau.

Arséniate d'acide vanadique. — On le prépare comme le phosphate, auquel il ressemble tellement, qu'on ne peut l'en distinguer par l'apparence extérieure.

Les *acides oxalique*, *tartrique* et *citrique* sont décomposés par l'acide vanadique, et forment des sels d'oxide bleus. Ce n'est pourtant qu'une conséquence de l'excès d'acide. Si l'acide végétal est promptement saturé d'acide vanadique, aucune décomposition n'a lieu, car la dissolution débute par une couleur jaune. Ayant traité de l'oxalate d'oxide de vanadium avec de l'acide nitrique et fait évaporer, j'ai obtenu un sel soluble dans l'eau, qui s'est desséché en une masse jaune en forme d'extrait.

L'*acide acétique* ne dissout aucune trace d'acide va-

nadique ; mais l'*acide formique* en dissout une faible quantité qui, après l'évaporation, reste en une masse transparente à peine jaune.

Sels dans lesquels le sulfure de vanadium est la base.

Pour ce qui regarde ces sels, je me suis borné à constater leur existence, et je n'en ai étudié aucun en particulier. On les obtient en mêlant du sulfate neutre d'oxide de vanadium avec un sulfosel. Si l'on mêle le sulfarseniate de soude, neutre ou basique, avec une dissolution de sulfate d'oxide de vanadium, le liquide qui était d'abord bleu se décolore, sans qu'il se forme de précipité. Il paraît, d'après cela, que le sulfarseniate doit être soluble dans l'eau et incolore, du moins dans la dissolution. Le sulfate de vanadium est au contraire précipité par le sulfotungstate d'ammoniaque. Le précipité est d'un brun gris et se dissout dans l'eau en un liquide opaque d'un brun jaune, qui se trouble peu à peu à l'air et dépose une substance grise que je n'ai pas examinée particulièrement, mais qui m'a paru être en grande partie du soufre.

Sels dans lesquels le vanadium est le radical de l'acide.

Ce sont partie des sels oxigénés, vanadinites et vanadinates, et partie des sulfosels, sulfovanadinites et sulfovanadiates.

Vanadinites.

Ces sels sont des combinaisons de l'oxide de vanadium avec des corps plus électro-positifs que l'oxide. Jusqu'à présent je ne les ai que peu étudiés. En général, on peut dire d'eux, qu'ils sont bruns ou noirs; que seulement ceux qui ont les alcalis pour base sont solubles dans l'eau; que ces dissolutions sont d'un brun foncé et sont précipitées par l'excès d'alcali dans lequel les vanadinites alcalins se dissolvent très-difficilement; que les combinaisons que l'oxide de vanadium forme avec les terres et les métaux sont insolubles dans l'eau, et qu'on les obtient en précipitant les sels de ces bases avec du vanadinite de potasse. Elles sont noires ou d'un brun foncé. Toutes, étant humides, s'oxident facilement, même lorsqu'on les place sous l'eau, et elles se changent en vanadiates neutres. En contact immédiat avec l'air, elles verdissent souvent promptement. Les vanadinites ne verdissent pas dans leur dissolution; mais lorsqu'on la laisse en repos, le liquide se décolore à la surface, et cet effet se propage successivement jusqu'au fond. Les vanadinites formés par une terre ou un oxide métallique dont les vanadiates sont solubles dans l'eau, se dissolvent successivement dans ce liquide en s'oxidant, et le vanadiate se cristallise peu à peu sur les parois du verre. Ainsi, par exemple, le liquide est incolore sur le vanadinite d'oxidule de manganèse, mais il devient jaune à mesure que le précipité s'oxide. Le précipité diminue chaque jour, et il se forme à mesure autour du vase des cristaux noirs de vanadiate neutre d'oxidule de manga-

nèse, et finalement on n'a qu'une solution jaune de ces cristaux.

Vanadinite de potasse. — On obtient très-facilement ce sel neutre et pur en chauffant doucement un sel d'oxide de vanadium, ou le chlorure de vanadium, et en le décomposant par de la potasse caustique en excès, ce qui donne lieu à un précipité qui se dissout ensuite. Le liquide fortement alcalin est d'un brun noir et opaque. Si on le laisse refroidir lentement dans un vase bien fermé, le vanadinite se cristallise en petites écailles cristallines, brunâtres, brillantes, pendant que la couleur du liquide s'affaiblit successivement, de manière qu'à la fin il n'est plus que jaunâtre, mais entièrement transparent. On lave les écailles cristallines avec de la potasse caustique, au cas que l'on ait employé pour l'expérience du sulfate d'oxide de vanadium; on enlève ensuite la potasse avec de l'alcool, et après avoir pressé les écailles on les fait sécher dans le vide. Elles présentent alors une masse brune, qui a un éclat à peu près semblable à celui du bimargarate de soude, et qui se conserve sans s'altérer, même dans un vase ouvert. Cette masse se dissout abondamment dans l'eau. Le liquide est opaque et coloré en brun, et la potasse caustique en précipite de nouveau le sel en une poudre brune. Il se dissout par la chaleur dans le fluide alcalin, et se cristallise par le refroidissement. L'eau-mère ne retient qu'une couleur jaune.

Vanadinite d'ammoniaque. — On l'obtient comme le sel de potasse; mais il est entièrement insoluble dans un liquide qui contient une certaine proportion d'ammoniaque libre, et c'est pour cela qu'il se précipite en une poudre brune, et que le liquide reste décoloré. Le pré-

cipité se dissout dans l'eau pure avec une couleur brune, et si l'on évapore la solution dans le vide sur du chlorure de calcium, on obtient un résidu noir qui ne se dissout plus dans l'eau.

Vanadiates.

On peut obtenir ces sels pour la même base, de différentes couleurs et à plusieurs degrés de saturation. A cause de cette circonstance, j'eus beaucoup de difficulté, au commencement de mes recherches, à arriver à un résultat certain relativement à l'état de saturation de ces sels. Pour ne pas embarrasser le lecteur dans ces difficultés, j'exposerai d'abord mes expériences sur les changemens de couleur, souvent instantanés, des vanadiates, et je rapporterai ensuite celles par lesquelles le degré de saturation a été déterminé.

Les vanadiates avec un excès d'acide sont toujours d'un rouge orange, ou quelques-uns seulement jaunes; ce qui pourtant pour la plupart dépend des dimensions des cristaux, parce que les plus gros sont généralement rouges. Mais, parmi les sels neutres, il y en a plusieurs qui, formés de la même base, sont tantôt incolores, tantôt fortement colorés en jaune. Cette dernière couleur paraît appartenir primitivement à ces sels, et c'est pour cela que presque toutes les bases donnent des sels neutres d'un jaune plus ou moins pur avec l'acide vanadique; mais plusieurs des bases puissantes, nommément tous les alcalis et les terres alcalines, les oxides de zinc, de cadmium, de plomb, et dans son genre aussi celui d'argent, donnent en outre des sels incolores sans qu'il s'en-

suive une différence dans la neutralité des sels. Généralement le sel jaune tend à se décolorer par la chaleur ; à une certaine température, qui n'atteint pas encore 100°, il se décolore très-promptement, qu'il soit en dissolution ou mis dans un liquide dans lequel on le chauffe. Les sels qui peuvent être décolorés perdent aussi leur couleur sans le secours de la chaleur, lorsqu'on les abandonne assez long-temps à eux-mêmes, surtout lorsque la base est en excès, ce qui est nécessaire pour les sels jaunes des alcalis, lorsqu'ils doivent se décolorer, quoique cet excès ne soit pas combiné avec le sel, et puisse être aussi bien de la potasse carbonatée que caustique.

Ce qui suit peut servir d'exemple pour les changemens qui arrivent dans cette circonstance. Si l'on dissout de l'acide vanadique dans de l'ammoniaque caustique par digestion dans une bouteille fermée, on obtient finalement une dissolution d'un jaune de feu, qui contient du bivanadiate d'ammoniaque. Si, après le refroidissement, on transvase la dissolution, qu'on la mêle avec de l'ammoniaque caustique, de sorte que le liquide présente une forte réaction alcaline, qu'on la partage en deux parties, dont l'une est chauffée jusqu'à ce qu'elle se soit décolorée, et l'autre laissée dans son état naturel, qu'on les expose alors, l'une près de l'autre, à une évaporation spontanée ; la solution qui a été chauffée donnera un sel incolore, et la solution colorée donnera un sel jaune. Le résultat est entièrement le même, lorsqu'on mêle de l'alcool aux solutions ; celui-ci précipite de l'une un sel en poudre blanche, et de l'autre un sel en poudre d'un jaune de citron.

Si l'on dissout du vanadiate d'ammoniaque incolore

dans l'eau chaude, et que l'on précipite par cette dissolut on une dissolution de chlorure de baryum, le mélange devient jaune aussitôt, et donne un précipité jaune gélatineux. Si l'on chauffe la moitié de ce mélange sur une lampe à esprit de vin, le précipité et le liquide se décolorent soudainement. Le précipité jaune se décolore ordinairement de lui-même, au bout de douze heures. L'analyse fait voir qu'ils ont tous deux exactement la même composition. Ainsi il est clair qu'il existe entre les vanadiates jaunes et les vanadiates incolores une différence analogue, comme entre les sels de l'acide phosphorique rougis et non rougis, c'est-à dire qu'ils forment des modifications isomériques.

Je me servis, pour déterminer la capacité de saturation de l'acide vanadique, du vanadiate pur d'ammoniaque et du chlorure de baryum. Dans une expérience, j'instillai une dissolution du premier dans le dernier; dans une autre, je fis le contraire. J'échauffai alors l'un des précipités jusqu'à ce qu'il fût décoloré, et je recueillis l'autre qui était jaune; mais avant un lavage complet, il devint presque incolore, et après avoir été desséché, il l'était complètement. Dans les deux cas, la neutralité des sels ne fut point altérée. Le vanadiate de baryte fut desséché à 60°, tant qu'il perdit encore de son poids, après quoi il fut pesé et rougi doucement. Le sel encore chaud était d'un jaune pâle; mais en se refroidissant, il devint incolore. Il perdit aussi une portion d'eau de combinaison. Alors le sel encore chaud fut traité par l'acide sulfurique concentré, qui le dissolvit avec une couleur rouge. On ajouta à cette dissolution assez de sulfate de potasse pour que la masse se changeât en

sulfate acide de potasse. Cette masse fut tenue quelque temps en fusion rouge, refroidie, dissoute dans l'eau bouillante, et filtrée. Le sulfate de baryte fut porté sur un filtre, parfaitement lavé, rougi et pesé. En vain cherchai-je à précipiter le sulfate de baryte pur de la dissolution rouge dans l'acide sulfurique; il passa soit avec l'eau seule, soit avec une addition d'acide hydrochlorique; je ne réussis pas mieux après avoir décomposé préalablement l'acide vanadique par l'alcool. Dans tous les cas, le sulfate de baryte qu'on obtint jaunit en le chauffant au rouge.

a) 4,604 gr. de vanadiate de baryte laissèrent, après avoir été chauffés au rouge, 4,3375 gr. de sel anhydre et perdirent ainsi 0,2665 gr. d'eau.

b) 4,2885 gr. de sel rougi donnèrent 2,98 gr. de sulfate de baryte, correspondant à 1,9449 gr. de baryte, et par conséquent à 2,3436 gr. d'acide vanadique. Dans le premier corps, il se trouve 0,20325 gr. d'oxigène, et dans le dernier 0,6093 grammes; mais $0,20325 \times 3 = 0,60975$.

L'eau dans *a*), réduite d'après la quantité analysée, s'éleve à un peu plus d'un atome, mais évidemment à cause de l'eau hygroscopique retenue. Le résultat de l'expérience est 0,256 d'eau; il aurait dû être 0,228.

1,608 gr. de vanadiate de baryte donnèrent 0,0895 gr. d'eau et laissèrent 1,06 gr. de sulfate de baryte, correspondant à 0,69536 gr. de baryte dont l'oxigène s'élève à 0,0727 gr. L'acide vanadique = 0,82514 gr. contient 0,2145 gr. d'oxigène, ou trois fois autant que la base. L'eau en contient 0,0778 gr., ce qui s'accorde avec l'expérience précédente.

1,305 gr. de vanadiate d'ammoniaque incolore, purifié par la cristallisation et desséché en poudre fine à 60°, ayant été rougis dans un creuset de platine, laissèrent 1,0125 gr. d'acide vanadique fondu. La perte de 0,2925 consistait en ammoniaque et en eau. Il s'ensuit des expériences précédentes, que la quantité d'acide vanadique obtenue correspond à 0,1879 gr. d'ammoniaque; d'après cela, la quantité d'eau s'élève à 0,1046 gr., dont l'oxigène, à un excès insignifiant près, est $\frac{1}{3}$ de celui de l'acide. Par conséquent les sels analysés étaient

$$\dot{B}a\,\dddot{V} + \underline{\dot{H}} \text{ et } \underline{N}\,\underline{H}^3\,\dddot{V} + \underline{\dot{H}}.$$

Les analyses des bivanadiates d'alcalis furent beaucoup plus difficiles et ne donnèrent jamais un résultat parfaitement exact, parce qu'on ne put obtenir l'alcali exempt d'acide vanadique, sous quelque forme que ce fût, et à cause de cela, on obtient toujours trop de base et pas assez d'acide. Je dissolvis dans l'acide hydrochlorique le sel rougi, je mêlai la dissolution avec un peu de sucre, la fis digérer jusqu'à ce qu'elle fût devenue bleue, la précipitai avec de l'ammoniaque, et lavai le précipité avec de l'eau à laquelle j'avais ajouté un peu d'ammoniaque; mais j'obtins pourtant encore un peu de vanadium dans le liquide filtré. Je le fis évaporer, je chassai l'ammoniaque et je pesai le résidu. Mais quoique cette analyse n'ait jamais donné deux fois autant d'acide que dans le sel neutre, la différence était si petite qu'il ne me reste point le moindre doute que dans ces sels 1 atome de base ne soit combiné à 2 atomes d'acide.

Les vanadiates n'ont aucun goût particulier qui pro-

vienne de l'acide. S'ils sont mêlés à un acide, ils deviennent rouges ; mais cette couleur disparaît souvent quelque temps après, et si on les évapore, il se dépose à la fin une masse rouge qui, si la quantité de l'acide ajouté n'est pas plus grande qu'il n'est nécessaire pour la saturation de la base, est un sel avec un grand excès d'acide. Avec l'infusion de noix de galle, ils donnent après quelque temps un liquide foncé comme de l'encre. Ils sont la plupart insolubles dans l'alcool.

Vanadiate de potasse. — Le sel *neutre* est incolore, facilement soluble dans l'eau, et se concentre, par l'évaporation spontanée, en un sirop qui peu à peu se prend en une masse saline d'un blanc de lait, sans cristallisation déterminée. Lorsque le sel, avant l'évaporation, contient un excès de potasse, on peut l'en séparer, parce que le sel neutre se dissout difficilement dans l'eau froide, et surtout lorsqu'elle est alcaline. Le sel indissout ressemble à une terre blanche. Il se dissout lentement, mais complètement, dans l'eau froide, et après l'évaporation, le liquide redevient sirupeux, avant que le sel ne se solidifie. Il fond assez facilement ; il est jaune et transparent tant qu'il est en fusion ; mais il devient blanc en se figeant. Il n'est point dissous par l'alcool. J'ai fait plusieurs expériences pour découvrir si le sel de potasse avait une modification jaune ; je ne suis pourtant arrivé jusqu'à présent à aucun résultat. Une fois il arriva que le liquide décoloré, lorsqu'il était près de sa plus grande concentration, devint successivement jaune, et le sel solidifié était d'un jaune de citron ; ceci peut pourtant provenir d'une faible quantité de bivanadiate.

Le *bivanadiate de potasse* peut s'obtenir en fondant le sel neutre avec l'acide vanadique, même aussi en faisant bouillir le sel avec l'acide, mais dans aucun de ces cas toute la masse de sel n'est changée en bivanadiate de potasse. J'ai ordinairement préparé ce sel de la manière suivante :

Du vanadiate de potasse neutre dissous dans l'eau (un excès d'alcali ne nuit pas) fut chauffé jusqu'à l'ébullition; de l'acide acétique concentré fut ensuite ajouté peu à peu en petites quantités, et à chaque fois le tout fut agité jusqu'à ce que le précipité qui se formait fût redissout. (Lorsque le sel contient un peu d'acide silicique, il est précipité par l'acide vanadique sans être redissous.) On peut à la fin ajouter de l'acide acétique en excès, sans qu'il se fasse un précipité. On laisse alors refroidir le liquide, que l'on a eu soin de filtrer dans le cas où il aurait été trouble; il a alors une couleur d'un rouge-orange foncé, et dépose, lorsqu'il est très-concentré, un beau sel rouge, en petits cristaux réunis en une croûte qui recouvre le vase; lorsqu'au contraire le liquide a été étendu, il se cristallise en lames brillantes, dont la couleur est d'un jaune d'autant plus pur, que le liquide est plus étendu et que la quantité qui cristallise est plus petite. Lorsqu'on a décanté l'eau-mère, on débarrasse les cristaux d'acétate de potasse adhérent avec de l'esprit de vin 50 c. On peut précipiter le sel de l'eau-mère avec l'alcool de manière que le liquide soit incolore. Lorsque l'esprit de vin est ajouté peu à peu et bien agité, le sel se précipite en écailles d'un jaune de citron qui brillent dans le liquide comme le bimargarate de soude dans une dissolution

de savon. Ce sel se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Il montre pourtant une propriété singulière lorsqu'on le dissout de nouveau dans l'eau. Si on a employé beaucoup d'eau que l'on chauffe lentement en agitant continuellement, le sel se dissout assez facilement sans altération; mais si l'on n'a pris que très-peu d'eau, et qu'on l'ait échauffée, par exemple, dans une capsule de métal sur une lampe à esprit de vin, le sel se change au fond de la capsule en sel neutre, qui se dissout, et il reste de l'acide vanadique contenant un peu de potasse, et cela arrive presque inévitablement lorsque le sel a perdu auparavant son eau de cristallisation. Le sel n'est pourtant pas tout décomposé, mais seulement une certaine quantité; de sorte que le liquide conserve sa couleur et dépose en se refroidissant du bivanadiate de potasse. Le sel neutre reste dans l'eau-mère. Mais de cette disposition à se décomposer, résulte une contradiction très-remarquable dans la manière suivante de se comporter. Si l'on mêle une dissolution froide concentrée de ce sel dans l'eau avec de la potasse caustique que l'on ajoutera en petites quantités et en agitant, on remarque, lorsque l'alcali est en certain excès, que le liquide commence à se troubler. Si on le laisse pendant quelques instans, on voit se précipiter des écailles cristallines, jaunes, brillantes, de bivanadiate de potasse, et l'on peut de cette manière précipiter la plus grande partie du sel dissous. Il était à présumer que l'alcali caustique devait neutraliser promptement ce qui était dissous, mais il n'en est pas ainsi. Remarquant ce phénomène pour la première fois, je présumai naturellement que le sel précipité était

du vanadiate de potasse neutre jaune, mais je trouvai que sa dissolution ne se décolorait pas par l'ébullition, qu'il était jaune après la fusion, et était dissous par l'eau avec une couleur jaune, qu'il n'était pas précipité par le chlorure de baryum, etc., propriétés qui distinguent le bivanadiate de potasse du neutre. Si au contraire la potasse est instillée dans une dissolution chaude dans laquelle le sel n'a pas encore été déplacé (*verdrängt*) par un alcali, il se change en sel neutre; le liquide perd sa couleur, et par le refroidissement il ne se fait aucun précipité. Si l'expérience est faite avec une dissolution froide, le liquide alcalin précipité est jaune. J'espérais que, précipité par l'alcool, il me donnerait un sel neutre jaune. J'obtins bien un précipité jaune, mais il verdit peu à peu dans le liquide. Ceci est une conséquence de l'action de la potasse sur l'alcool et l'acide, et n'a lieu que d'une manière insignifiante lorsque la solution du sel n'est pas mêlée à plus de potasse qu'il n'est à peu près nécessaire pour saturer la moitié de l'acide. Mais dans ce cas aussi le précipité jaune est principalement du bivanadiate de potasse. Le bivanadiate de potasse contient 10,42 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est trois fois celui de l'acide. Si l'eau est chassée par la chaleur, le sel qui reste a une couleur d'un rouge de brique. Le sel fond assez facilement, mais il laisse de l'acide vanadique retenant de la potasse lorsqu'on le dissout de nouveau dans l'eau.

Vanadiate de soude. — Le sel neutre se comporte entièrement comme le sel de potasse. Le bivanadiate de soude cristallise, par une évaporation spontanée, en gros cristaux transparens d'un rouge orange, qui aban-

donnent dans un air sec leur eau de cristallisation, et deviennent jaunes et opaques, sans que leur forme change. Il est insoluble dans l'alcool.

Le *vanadiate de lithion* est très-soluble dans l'eau. Le sel neutre est incolore et se dépose d'un liquide sirupeux en groupes de cristaux ronds, qui sont composés de rayons minces partant d'un centre commun. Le bivanadiate cristallise aussi dans une dissolution jaune sirupeuse en gros cristaux d'un rouge orange qui perdent dans un air sec leur eau de cristallisation. Il n'est point assez insoluble dans l'alcool pour qu'il soit précipité au point que le liquide soit entièrement décoloré, comme cela arrive pour les précédens.

Le *vanadiate d'ammoniaque* est le plus remarquable des sels de cette classe, parce que c'est lui qui donne le vanadium dans un état pur. On obtient le sel neutre en saturant une dissolution d'un des sels précédens avec le sel ammoniac que l'on y met en un morceau et que l'on y laisse tant qu'il s'en dissout encore un peu. Il se forme alors, par double décomposition, du vanadiate d'ammoniaque, qui est presque insoluble dans un liquide, contenant du sel ammoniac en dissolution, et qui se précipite en une poudre blanche. Cette poudre fut portée sur un filtre, et lavée d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, et ensuite avec de l'alcool de 60 c., jusqu'à ce que tout le sel ammoniac fût enlevé. Le sel fut alors dissous dans de l'eau bouillante à laquelle on avait ajouté un peu d'ammoniaque ; on le laissa se cristalliser, et il forma une croûte composée de grains cristallins. On ne l'obtient pas par une évaporation spontanée mieux cristallisé. C'est un sel incolore à demi trans-

parent qui, après avoir été parfaitement séché, se sépare bien du verre. A une température plus élevée, il est décomposé de manière que l'ammoniaque se dégage d'abord, et le sel devient brun; l'acide se réduit ensuite en partie, il se dégage un mélange d'ammoniaque, d'azote et d'eau, et il reste du vanadiate d'oxide de vanadium. Cependant lorsque le sel est décomposé promptement à une vive chaleur dans un creuset couvert, on obtient pour résidu un mélange de sous-oxide, d'oxide et de vanadiate d'oxide de vanadium. La cause en est que, puisque le sel commence toujours par devenir acide, il se dégage de l'ammoniaque, qui a un effet réducteur sur les parties fortement échauffées déjà libres d'ammoniaque, et qu'enfin il reste dans le milieu une partie d'acide vanadique, qui a perdu son ammoniaque à une température insuffisante pour sa réduction en oxide, et qui forme alors du vanadiate d'oxide de vanadium. Lorsqu'on fait bouillir ce résidu d'abord avec de l'ammoniaque caustique, et qu'ensuite on le dissout dans un acide, il reste du sous-oxide non dissous. Le sel ammoniacal est très-peu soluble dans l'eau froide. Il s'y dissout non-seulement très-lentement, mais encore en quantité insignifiante. Il est dissous beaucoup plus promptement par l'eau chaude, particulièrement lorsqu'elle est bouillante. Lorsque l'eau cependant ne contient pas d'ammoniaque libre, la dissolution devient jaune. Cela ne provient pas de ce qu'une partie de la base s'est volatilisée, car cela a lieu également dans une bouteille fermée et presque remplie, placée dans de l'eau bouillante; il est précipité en jaune aussi bien par l'alcool que par le sel ammoniac. Ce dernier ne le précipite pourtant pas parfaitement, et lorsque

dans la préparation du sel une de ses parties est de la modification jaune, cette partie est bien précipitéeavec la blanche, mais elle se redissout lorsqu'on lave le précipité avec de l'eau faiblement chargée de sel ammoniac, pas assez forte cependant pour ne rien dissoudre du sel blanc. J'ai déjà dit plus haut que ce sel contenait 8 pour cent d'eau.

On obtient le bivanadiate de la même manière que celui de potasse. Sa dissolution est d'un rouge orange; il se dépose, par une évaporation spontanée, en gros cristaux réguliers, transparens et d'un rouge jaune; mais par un refroidissement rapide, les cristaux sont petits et irréguliers. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Vanadiate de baryte. — Le sel neutre est tantôt jaune, tantôt incolore. Lorsque du chlorure de baryum est précipité par un vanadiate d'alcali incolore, on obtient néanmoins le sel jaune qui se sépare en une masse gélatineuse d'un jaune orange, qui se rassemble promptement par la chaleur, et devient blanche. La même chose arrive après quelques heures, lorsque le sel est laissé dans le liquide. On ne remarque aucune altération dans la neutralité. Le sel de baryte se dissout dans l'eau en quantité notable; le jaune colore la solution en jaune, et le blanc la laisse incolore. Par l'évaporation spontanée d'une telle dissolution, le verre se couvre de petits grains cristallins blancs. A une chaleur parfaitement rouge, ce sel fond, comme la colophane, en une masse transparente d'un brun jaune foncé que l'acide sulfurique concentré dissout avec une couleur rouge. Il contient 5 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau de cristallisation,

qu'il abandonne à la chaleur rouge. Il paraît jaune tant qu'il est chaud; mais par le refroidissement il redevient blanc. On obtient le bivanadiate en mêlant du chlorure de baryum avec du bivanadiate de potasse; en abandonnant le mélange à une évaporation spontanée, le sel de baryte se cristallise en petits cristaux jaunes, courts, prismatiques, peu solubles dans l'eau. Lorsqu'au lieu d'évaporer la solution on y ajoute de l'alcool par petites quantités jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, alors le sel se précipite après quelques instans en écailles brillantes d'un jaune de citron.

Vanadiate de strontiane. — Les deux combinaisons ressemblent à celles de la baryte; elles sont pourtant plus solubles dans l'eau, de sorte que le chlorure de strontium ne précipite pas de suite le vanadiate d'ammoniaque; mais quelque temps après le sel se cristallise en une croûte blanche sur les parois du verre. Le vanadiate acide donne des cristaux brillans d'un jaune d'or.

Le *vanadiate de chaux* est encore plus soluble que les deux précédens, et ne peut être précipité par l'alcool, même d'une dissolution étendue. Par une évaporation lente, il se sépare de la solution mélangée en une croûte blanche ordinairement jaunâtre. Ni les sels de chaux, ni ceux de strontiane ne deviennent jaunes lorsqu'ils sont mêlés avec un vanadiate d'alcali. Ces trois terres donnent des sels basiques d'abord jaunes, ensuite incolores, qui sont insolubles dans l'eau, et qui après quelque temps se précipitent, lorsque la dissolution de la terre dans l'eau est mêlée à son vanadiate. Le sel calcaire précipite le plus difficilement. Le bivanadiate de chaux cristallise en cristaux assez gros d'un rouge orange.

Le *vanadiate de magnésie* est très-soluble dans l'eau, et on l'obtient en faisant bouillir de la magnésie blanche avec de l'acide vanadique pulvérisé et un peu d'eau. La solution est incolore, et donne, par l'évaporation spontanée, un sirop qui peu à peu se fige en une masse composée de petites écailles cristallines rondes, formées d'aiguilles qui partent d'un même centre. Le bivanadiate est peu soluble dans l'eau, est précipité par l'alcool en une poudre jaune, et donne, par l'évaporation spontanée, des lames jaunes.

Vanadiates d'alumine et de glucine. — Ces terres ne donnent qu'un sel neutre, jaune, peu soluble et pulvérulent, qui n'est point décoloré par l'ébullition, et se dissout par les lavages avec une couleur jaune. Le sel de glucine est beaucoup plus soluble que le sel d'alumine. Les bivanadiates se comportent comme les neutres.

Vanadiate d'yttria. — Le sel neutre est précipité avec une couleur jaune. Le bivanadiate reste dans la dissolution.

Vanadiate de zircone. — Le sulfate de zircone n'est précipité ni par les vanadiates d'alcali neutres, ni par les bivanadiates. Il se colore pourtant en jaune, même par les sels neutres.

Vanadiate de thorine. — Le sel neutre est jaune et se précipite. Il est insoluble, même lorsque le liquide est bouillant. Le bivanadiate est soluble dans l'eau.

Vanadiate d'oxidule de manganèse. — Le sel neutre se dissout dans l'eau avec une couleur jaune. On l'obtient par la double décomposition du vanadiate d'ammoniaque avec le chlorure de manganèse en excès. On

peut abandonner le mélange jaune à l'évaporation spontanée ; le sel de manganèse se cristallise en petits cristaux noirs, qui donnent une poudre rouge, et qui se redissolvent dans l'eau avec une couleur jaune. Ce sel peut aussi être précipité par l'alcool en une poudre d'un jaune de rouille, qu'on dissout de nouveau dans l'eau et qu'on fait cristalliser. Les cristaux qu'on obtient ainsi sont encore noirs. Le bivanadiate est précipité par l'alcool avec une couleur jaune. Il cristallise pourtant dans une dissolution jaune en petits grains rouges qui ont une tendance au brun.

Vanadiate d'oxidule de fer. — En mêlant une dissolution d'un sel d'oxidule de fer avec du vanadiate de potasse, on obtient un précipité d'un brun gris foncé, si semblable à celui que l'on obtient avec les vanadinites, que l'on pourrait présumer qu'il s'est formé du vanadinite basique d'oxide de fer. Il se dissout aussi dans l'acide hydrochlorique avec une couleur verte. Le bivanadiate de potasse donne un précipité d'un vert foncé; après un certain temps, le liquide devient vert et le précipité gris. Au bout de vingt-quatre heures, le liquide redevient jaune, et le précipité gris a pris une apparence cristalline.

Vanadiate d'oxide de fer. — Celui obtenu en précipitant du vanadiate neutre par une dissolution de sulfate d'oxide de fer, se redissolvit d'abord; mais bientôt le précipité devint constant, avec une couleur d'un jaune de paille. Le bivanadiate se précipite aussi; il a la même couleur, mais quelque temps après il prend une apparence cristalline.

Vanadiate d'oxide de cobalt. — Le sel neutre est

insoluble, d'un jaune de paille tirant sur le rouge. Le sel acide est soluble, mais est précipité par l'alcool avec une couleur jaune de rouille.

Vanadiate d'oxide de nickel. — Le sel neutre, aussi bien que le sel acide, est soluble dans l'eau; ils sont précipités par l'alcool, le premier avec une couleur jaune, le second avec une couleur d'un jaune brun. Le sel neutre, après avoir été dissout dans l'eau et évaporé, donne une masse d'un jaune foncé non cristalline. Le sel acide, au contraire, donne de petits cristaux d'un jaune foncé. Ces sels ne sont point dissous par l'ammoniaque.

Le *Vanadiate d'oxide de zinc* est précipité avec une couleur blanche, et est insoluble dans l'eau bouillante. Le sel acide est soluble et donne, par une évaporation spontanée, des cristaux transparens d'un rouge orange.

Vanadiate d'oxide de cadmium. — Le sel neutre se précipite en partie de dissolutions concentrées avec une couleur jaune. La plus grande partie se cristallise ensuite en une croûte cristalline blanche. Avec le temps, le précipité jaune devient aussi blanc. Le sel acide est soluble et n'est point précipité.

Vanadiate d'étain. — Aucun des sels des oxides d'étain n'est précipité par les vanadiates, mais le chlorure neutre d'étain, mêlé avec du vanadiate d'ammoniaque, devient d'abord jaune, et, lorsque le liquide est abandonné pendant vingt-quatre heures à lui-même, il se décolore. Il reste jaune avec le sel d'oxide d'étain.

Vanadiate d'oxide de plomb. — Le sel neutre se précipite avec une couleur jaune. Il est aussi obtenu en précipitant l'acétate de plomb par un bivanadiate : le li-

quide devient acide. La couleur de ce sel s'altère peu à peu ; après vingt-quatre heures, il est décoloré et réduit en un petit volume ; il se fond facilement, et est alors jaune ; il est soluble dans l'eau pure, et diminue continuellement lorsqu'on le lave ; il est facilement dissout, à une douce chaleur, par l'acide nitrique même étendu. Pourtant, lorsqu'il est dissout dans un acide plus concentré, et que la dissolution est chauffée jusqu'à l'ébullition, alors il se précipite une poudre brune, qui est un vanadiate d'oxide de plomb combiné avec un grand excès d'acide. Le sel neutre n'est point décomposé en le faisant bouillir avec un carbonate alcalin, même lorsqu'il est précipité nouvellement et encore humide.

On obtient le bivanadiate en précipitant du nitrate d'oxide de plomb avec du bivanadiate de potasse : il est d'un jaune orange, et conserve sa couleur ; l'eau avec laquelle on le lave se colore en jaune ; il fond facilement ; il est rouge après le refroidissement et cristallise.

L'acide sulfurique ne sépare pas plus complètement l'oxide de plomb de l'acide vanadique que la baryte. Pour le séparer, il faut que le sel soit fondu avec le sulfate acide de potasse.

J'ai dit plus haut que le prétendu chromate de plomb de Zimapan ne contient pas d'acide chromique, mais bien de l'acide vanadique. Ayant eu à ma disposition un petit morceau de ce minéral, je pensai qu'il serait intéressant d'en rechercher plus approximativement la composition quantitative.

Le minéral, dans son ensemble, était bien incolore, mais il était entremêlé d'hydrate d'oxide de fer qui, au prime abord, lui donnait une apparence brunâtre ; il ne

contient pas d'eau combinée chimiquement. A l'état de poudre fine, il fut d'abord traité par le carbonate de soude et évaporé plusieurs fois jusqu'à siccité. Je trouvai dans le sel de soude une trace d'acide arsénique dont la quantité pour 1,3 gr. du minéral était trop insignifiante pour pouvoir la déterminer, et un peu de chlorure de sodium, mais point d'acide phosphorique. J'obtins de la poudre traitée par le carbonate de soude, en la faisant fondre avec le sulfate acide de potasse, 1,325 gr. de sulfate d'oxide de plomb. Dans une autre expérience, j'obtins de 1,002 gr. 1,036 gr. de sulfate d'oxide de plomb.

1,036 gr. de poudre du minéral, chauffés doucement, furent dissous dans de l'acide nitrique tiède et très-étendu; ce qui se fit facilement, et il resta 0,0075 gr. d'hydrate d'oxide de fer, qui visiblement étaient mêlés mécaniquement. Le nitrate d'argent précipita de la dissolution 0,1065 gr. de chlorure d'argent, contenant 0,0263 gr. de chlore, et correspondant à 0,1031 gr. de chlorure de plomb. L'excès d'oxide d'argent fut précipité par un peu d'acide hydrochlorique; le liquide fut évaporé et mêlé ensuite avec de l'acide sulfurique pour chasser l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique; on ajouta du sulfate de potasse, et la masse fut fondue dans un creuset de platine. Après sa dissolution dans l'eau, il resta du sulfate d'oxide de plomb, qui fut lavé avec de l'eau bouillante et rougi. Il pesait 1,071 gram., qui correspondent à 0,7878 gr. d'oxide de plomb. L'ammoniaque ne précipita de la liqueur que des traces insignifiantes d'oxide de fer et d'alumine à l'état de vanadiates basiques. Ces recherches montrent que si l'on déterminé l'acide vana-

dique par la perte, le minéral contient, d'après la quantité examinée :

Chlorure de plomb	$\left\{\begin{matrix}\text{chlore, } 0{,}0263 \\ \text{plomb, } 0{,}0768\end{matrix}\right\}$	0,1031
Oxide de plomb,	0,7878 — 0,0827 =	0,7051
Acide vanadique,		0,2213
Gangue,		0,0075
		1,0370

Comme on peut le voir par ce résultat, la quantité d'oxide de plomb ne convient pas pour celle de l'acide vanadique; mais puisqu'il montre, sous quelque rapport que ce soit, que le sel est basique, il est probable que le chlorure de plomb l'est aussi, et qu'il est composé comme dans des cas déjà connus $= \dot{P}b\ \underline{C} + 2\ \dot{P}b$. Ainsi 0,1654 gr. de la quantité susdite d'oxide de plomb sont combinés avec le chlorure de plomb : d'après cela, il reste pour le vanadiate 0,5398 gr., dont l'oxigène s'élève à 0,0387 gr. Celui de l'acide vanadique est 0,0572 gr.; mais $387 \times 1\frac{1}{2} = 580{,}3$, c'est-à-dire que l'acide vanadique contient $1\frac{1}{2}$ autant d'oxigène que l'oxide de plomb, et le sel est $\dot{P}\,b^2\,\dddot{V}$. Par conséquent le vanadiate d'oxide de plomb de Zimapan est composé sur 100 part. de 25,33 de chlorure de plomb basique, 74,00 de vanadiate basique d'oxide de plomb, et 0,67 de gangue.

Le *Vanadiate d'oxide de cuivre* est soluble dans l'eau; l'alcool le précipite avec une couleur jaune. Après sa dissolution dans l'eau et son évaporation, il reste une masse d'un jaune foncé qui n'est pas cristalline. Le sel acide se dépose peu à peu, d'un mélange de sulfate

d'oxide de cuivre avec du bivanadiate de potasse, en une croûte jaune cristalline sur les parois du verre.

Vanadiate d'oxide d'urane. — Le vanadiate neutre et le bivanadiate sont précipités avec une couleur jaune de citron pâle, plus faible que celle de chacune des parties composantes.

Vanadiate d'oxidule de mercure. — La plus grande partie du sel neutre est retenue dans la dissolution lorsque le nitrate d'oxidule de mercure est précipité par le vanadiate d'ammoniaque. Le liquide ressemble d'abord à un lait d'un jaune foncé; mais au bout de quelque temps, il devient limpide en laissant déposer un faible précipité. Le bivanadiate se précipite de suite avec une couleur d'un rouge orangé.

Vanadiate d'oxide de mercure. — Le sel neutre est précipité avec une couleur d'un jaune de citron pur; le liquide surnageant, reste pourtant jaune. Le sel acide n'est même pas précipité par l'alcool. Le vanadiate d'oxide de mercure n'est point complètement décomposé même au rouge. Il fond et cristallise. Lorsqu'il est pourtant mêlé avec un carbonate alcalin, sa distillation au rouge naissant en sépare du mercure métallique.

Vanadiate d'oxide d'argent. — Si l'on mêle une dissolution neutre de nitrate d'argent avec du vanadiate d'ammoniaque en poudre, il se forme un précipité jaune qui, par l'agitation, perd peu à peu sa couleur et devient blanc. Lorsqu'on le chauffe alors doucement, il jaunit de nouveau, mais la couleur est plus faible que celle qu'avait d'abord le précipité. La même chose arrive aussi lorsqu'on le laisse vingt-quatre heures dans le liquide. La dissolution de vanadiate d'ammoniaque donne égale-

ment un précipité jaune, mais le changement de couleur ne s'opère pas si visiblement, parce que le précipité devient très-gélatineux. Le sel acide est d'un jaune orange foncé avant de rougir, et cristallise en se refroidissant. Les sels d'argent sont solubles tant dans l'acide nitrique que dans l'ammoniaque; celle-ci pourtant ne dissout le sel acide que lorsqu'elle est étendue; et en ajoutant de l'ammoniaque concentrée, ce qui était dissout se précipite avec une couleur jaune. Le vanadiate d'argent n'est point parfaitement décomposé par l'acide hydrochlorique, ni par la voie humide, ni lorsqu'il est rougi dans un courant de gaz hydrochlorique. Le chlorure d'argent qui se forme contient toujours de l'acide vanadique.

Vanadiates verts.

Lorsque le vanadiate d'oxide de vanadium est combiné avec une faible quantité d'un alcali quelconque, on obtient un sel vert soluble qui, lorsque la dissolution est concentrée convenablement, peut être évaporé jusqu'à siccité, sans s'oxider davantage. Il est difficile de dire comment l'on doit considérer ces sels. Ils peuvent, d'un côté, être regardés comme des sels doubles de base vanadiatée et vanadiée; mais d'une autre part, on peut les considérer avec plus de probabilité comme des hypovanadiates. Une expérience qui paraît s'accorder avec la dernière supposition est que, lorsque le vanadiate de potasse est mêlé avec de la potasse caustique en excès, mais assez faible pour qu'il n'en résulte pas un précipité, et que cette dissolution est mêlée à une dissolution de potasse caustique dans l'alcool, il se forme un précipité jaune

qui, comme nous l'avons vu précédemment, est un bivanadiate de potasse. Lorsqu'on laisse pendant vingt-quatre heures ce précipité dans l'alcool, il devient peu à peu d'un vert de gazon foncé, et se dissout alors dans l'eau avec une couleur verte foncée. Il est clair que cette dissolution peut être représentée par $\dot{K}\,\ddot{V}\,\ddot{V}$. Après une lente évaporation, elle redevient jaune, en se changeant en bivanadiate; il est possible aussi qu'elle ne soit qu'une combinaison de vanadiate de potasse avec du vanadiate d'oxide de vanadium, ou même un simple mélange. D'une autre part, à la supposition que ces sels peuvent être des hypovanadiates, on peut opposer le fait qu'ils sont décomposés par un excès de base, surtout à l'aide d'une douce chaleur; que le vanadiate, qui est insoluble avec un certain excès de potasse caustique, est précipité visiblement avec sa couleur noire ou d'un brun foncé. Les carbonates alcalins se colorent en brun sans rien précipiter. Il faut pourtant, pour cela, une certaine quantité d'alcali, et employer aussi ordinairement l'action de la chaleur.

Ces sels verts ne cristallisent point. J'ai cependant obtenu la combinaison d'ammoniaque en cristaux verts, en exposant à l'air une dissolution d'hydrate d'oxide de vanadium, dans du carbonate d'ammoniaque, dans un verre cylindrique haut et étroit; il se forme alors au fond du verre, par une plus haute oxidation de l'oxide de vanadium, des cristaux radiés d'un vert noir. Parmi les sels verts, il n'y a de solubles dans l'eau que ceux qui ont des bases alcalines; avec les autres bases, on obtient des précipités qui ont ordinairement une couleur d'un vert plus ou moins foncé. Leurs dissolutions éten-

dues se changent promptement, à l'air, en vanadiates, et deviennent jaunes ou incolores.

Sulfosels.

Je ne les ai que peu étudiés, et je ne puis à peu près que dire qu'ils existent.

Les *Sulfovanadiates*, avec une base alcaline, se dissolvent dans l'eau avec une couleur qui ressemble à celle du porter anglais. On peut les obtenir en décomposant des sels oxigénés par le bi-hydrosulfate d'ammoniaque, ou en dissolvant l'acide vanadique dans les hydrosulfates alcalins, ou encore en faisant fondre des substances contenant du vanadium avec du carbonate de potasse et du soufre; le sulfovanadiate qui se forme est ensuite dissout par l'eau. La dernière méthode est très-bonne à employer pour retirer le vanadium de différentes combinaisons. Les acides précipitent de ces dissolutions dans l'eau du sulfure de vanadium, combiné à une certaine quantité de base, lorsque l'acide n'a point été ajouté en excès suffisant. On doit éviter, lorsqu'on veut employer ces sels pour retirer ou séparer le vanadium, d'y mêler des combinaisons de chlore, car l'acide hydrochlorique les décompose à l'instant même de la précipitation, et le liquide devient presque toujours bleu; ce qui arrive au contraire rarement avec l'acide sulfurique, au moins à un degré remarquable. Le sulfovanadiate de potassium est précipité de sa dissolution aqueuse par l'alcool avec une couleur de cinabre foncée et passablement belle qui tourne au brun par le lavage et le rassemblement du précipité. Il est dissout par l'eau, et la dissolution évaporée

dans le vide donne une masse d'un brun noir, terreuse, et nullement cristalline, qui se dissout complètement dans l'eau. Lorsque l'acide vanadique est dissout dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, et que la dissolution est promptement évaporée, on obtient un précipité d'un gris blanc, qui est un mélange de soufre et de sulfovanadiate d'ammonium avec un excès de sulfure de vanadium, et qui, par la distillation, donne de l'eau, du soufre et du sulfure d'ammonium. Avec les radicaux des terres alcalines, on obtient des sulfovanadiates, qui, précipités de liquides concentrés, se dissolvent un peu dans l'eau, et peuvent être obtenus cristallisés.

Les *sulfovanadites* se distinguent dans leurs dissolutions par une couleur d'un rouge pourpre, qui le dispute en beauté à celle des manganésiates. Ceux avec les terres alcalines sont peu solubles, bruns, et tirent sur le pourpre. Pour obtenir ces sels avec leur vraie couleur, il faut que les sels d'oxide de vanadium ne contiennent point d'acide vanadique, ou tout autre oxide métallique, et que les hydrosulfates soient libres d'excès de soufre, c'est-à-dire récemment préparés.

(*Annalen der Physick*, XXII, 1.)

Recherches *chimiques sur la Betterave*,

Par M. Pelouze,

Répétiteur à l'École polytechnique.

La culture de la betterave est aujourd'hui si répandue dans les départemens du nord de la France, les pro-

duits qu'on en retire sont si importans et si nombreux, qu'un travail sur cette plante, pour peu qu'il présente quelques faits nouveaux, ne peut manquer d'exciter l'intérêt des chimistes et des agronomes.

Jusqu'à présent on a vainement cherché un procédé exact pour la détermination des quantités de sucre contenues dans la betterave, et il a été par conséquent impossible de fournir aux fabricans des données sur lesquelles ils pussent se fonder pour juger des qualités des racines qu'ils emploient. On comprend facilement l'utilité d'un procédé qui donnerait avec précision la richesse saccharine de ces racines. Avec son aide, rien ne serait plus facile que d'apprécier les qualités comparatives des différentes variétés de betteraves, et l'influence qu'exerce sur ces précieuses racines la nature du sol et des engrais. Le procédé que j'ai trouvé pour arriver à ce but est de la plus grande simplicité, et je n'ai pas besoin de dire qu'il est d'une extrême exactitude, puisqu'il est presque littéralement le même que celui que M. Gay-Lussac a indiqué pour l'analyse des liquides spiritueux. Ce procédé, comme on le prévoit déjà, consiste à transformer le sucre de la betterave en alcool, et à mesurer la force de ce dernier corps au moyen de l'alcoomètre centésimal. Je ne pouvais cependant être certain de la bonté de ma méthode analytique qu'autant qu'il n'existerait pas de sucre de raisin dans la betterave; car, dans le cas où il y en aurait eu, le procédé que j'indique eût été évidemment vicieux.

Une autre circonstance pouvait encore, sinon détruire, au moins affaiblir l'intérêt de mes résultats; je

veux parler du sucre liquide ou incristallisable dont quelques chimistes admettent l'existence dans la canne et dans la betterave.

La mannite aussi, si elle se trouvait dans cette racine comme elle existe dans celle de carotte (1), et si elle fermentait, comme le dit le Dr Pallas, *Journal de Chimie médicale*, t. III, la mannite, dis-je, eût dérangé mes spéculations; mais les expériences suivantes prouvent que le seul sucre contenu dans la betterave est celui qui est identique avec le sucre de canne, et que la mannite ne se développe dans le jus de betterave que pendant son altération.

Une betterave blanche, dite de Silésie, a été coupée en tranches très-minces et mise en contact à 30 degrés avec de l'alcool à 85 centièmes. Quelques gouttes d'une dissolution très-étendue de potasse ont été versées dans la liqueur pour saturer la petite quantité d'acide libre de la betterave. Au bout de trente-six heures, l'alcool ne s'était pas sensiblement coloré. Évaporé à une très-douce température, il a laissé un résidu d'un blanc très-légèrement grisâtre, que l'on a desséché au bain-marie, et traité ensuite par de l'alcool à 97 centièmes, distillé trois fois sur de la chaux vive. Cet alcool n'a pas dissous la moindre trace d'un sucre quelconque. Par l'évaporation, il n'a laissé dans la capsule qu'une très-petite quantité de matière grasse dépourvue de saveur. Ainsi il n'y a pas de sucre de raisin dans la betterave,

---

(1) Mémoire de M. Vauquelin sur la racine de carotte, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. 43.

comme sa réaction toujours acide pouvait le donner à penser. Il n'y a pas non plus de mannite. Ces deux substances se seraient dissoutes dans l'alcool à 97 centièmes, où on les aurait retrouvées, car elles y sont solubles.

Le résidu insoluble dans l'alcool était parfaitement blanc, en très-petits grains brillans au soleil, entièrement soluble dans l'alcool et dans l'eau. Il offrait, en un mot, tous les caractères d'un beau sucre, sauf une légère saveur due aux sels qui se rencontrent toujours en petite proportion dans la betterave.

Cette expérience prouve, si je ne me trompe, qu'il n'y a pas de sucre incristallisable ou liquide dans cette racine, puisque, s'il y en avait eu, on l'aurait retrouvé, soit dans l'alcool anhydre, soit dans la matière insoluble dans ce liquide. Or, cette matière est solide et n'attire pas plus l'humidité de l'air que le sucre raffiné, tandis qu'il est impossible de bien dessécher le sucre incristallisable. Il n'est pas à douter que la canne non altérée ne présente le même résultat que celui que j'ai obtenu avec la betterave, et il est certain, au moins pour moi, que le sucre incristallisable, dont la présence est si préjudiciable au fabricant, est toujours produit pendant l'altération de cette racine à l'air, et pendant le travail très-long auquel on la soumet.

Pour avoir un point de départ sur lequel je pusse compter pour la détermination des quantités de sucre contenues dans la betterave, j'ai fait l'expérience suivante que j'ai répétée trois fois.

J'ai desséché parfaitement, au bain-marie, du sucre candi très-pur, réduit en poudre fine; j'en ai dissous

35 grammes dans environ 450 gr. d'eau, à laquelle j'ai ajouté de la levure de bière bien lavée, en quantité suffisante pour déterminer la transformation du sucre en alcool. Ce mélange a été introduit dans un flacon auquel était adapté un tube recourbé plongeant dans le mercure. La température de ce flacon a été soutenue à 18 ou 30° pendant quinze jours. Au bout de ce temps, le mercure remontant dans le tube, j'ai regardé la fermentation comme terminée, et j'ai versé ma liqueur avec les eaux de lavage dans une cloche graduée. J'ai obtenu ainsi 500 cent. cub. d'un liquide spiritueux, dont j'ai soumis une partie à la distillation dans l'appareil de M. Gay-Lussac pour l'essai des vins : 3 volumes de cette liqueur m'ont donné un liquide spiritueux à + 15° marquant 13,5 degrés centésimaux. $\frac{13,5}{3} = 4,5$. 500 cent. cub. de la liqueur provenant de la fermentation de 35 gr. de sucre, contiennent donc 22,5 cent. cub. d'alcool anhydre, et par conséquent 100 gr. de sucre en donnent 64,28 c. c.

Si 500 gr. de betterave donnaient 64,28 cent. cub. d'alcool, ou un demi-litre de liqueur spiritueuse, marquant 4,5 degrés centésimaux, il y aurait évidemment dans cette quantité de betterave 35 grammes de sucre, ou 7 pour $\frac{0}{0}$. Je remarque que j'ai choisi à dessein les quantités de sucre et d'eau indiquées ci-dessus, parce que c'est à peu près dans ce rapport qu'elles se trouvent dans les betteraves. J'ai constamment opéré sur 500 grammes de racine, et la manière qui m'a paru la plus commode consiste à réduire la betterave en pulpe très-fine au moyen d'une petite râpe, à en exprimer fortement le suc à travers une toile, et à épuiser le résidu par des lavages et des

compressions réitérés. Le suc exprimé, réuni aux eaux de lavage, est introduit avec une suffisante quantité de levure de bière dans un flacon disposé comme je l'ai indiqué ci-dessus. La fermentation marche d'abord très-vite, et elle est terminée au bout de douze à quinze jours, si la température a été suffisamment élevée, ce qu'on reconnaît à l'absorption du mercure dans le tube. On mesure à + 15° le volume du liquide fermenté, et pour en reconnaître la force alcoolique, on suit de point en point le procédé indiqué par M. Gay-Lussac pour l'analyse des vins et des esprits. Comparant ensuite la quantité d'alcool obtenu, soit d'après son volume, soit d'après son poids, avec celui fourni par le sucre pur, on arrive d'une manière très-simple et très-rigoureuse à la connaissance exacte de la richesse saccharine de la betterave soumise à l'expérience; et comme il n'existe ni sucre de raisin, ni sucre incristallisable dans cette racine, ce procédé d'analyse fait voir facilement la limite des perfectionnemens susceptibles d'être introduits dans nos sucreries indigènes. Les fabricans les plus habiles n'obtiennent pas plus de 5 pour $\frac{0}{0}$ du poids de leurs betteraves. Des essais multipliés m'ont prouvé qu'elles en contiennent ordinairement environ le double de cette quantité, d'où il est facile de prévoir que la chimie promet encore d'immenses améliorations à nos fabriques; car, entre 5 pour $\frac{0}{0}$ qu'on obtient en pratique et 10 pour $\frac{0}{0}$ qu'indique l'analyse, il y a certainement beaucoup de marge.

J'ai toujours eu soin de prendre les densités du suc des betteraves que j'ai soumises à l'analyse, afin de m'assurer s'il existait quelque rapport constant entre

ces densités et les quantités de sucre ; mais ces rapports sont extrêmement variables, non pas seulement entre les betteraves semées sur des terrains différens, mais encore entre ces racines cueillies les unes à côté des autres le même jour. Cependant on peut dire avec assez de certitude qu'une betterave dont le suc a beaucoup de densité contient beaucoup de sucre. L'inverse n'a pas toujours lieu : telle betterave dont le suc sera moins pesant que celui d'une autre, pourra cependant contenir plus de sucre, et on conçoit qu'alors l'extraction de ce sucre doit être plus facile, puisque la betterave de laquelle on le retirera sera plus dépouillée de matières étrangères.

De toutes les variétés de betteraves, les plus riches en sucre sont celles à peau rose et à chair blanche. Les petites sont presque toujours plus sucrées que les grosses ; mais les quantités de sucre qu'elles contiennent sont loin de compenser ce qu'elles ont de moins en poids. Ces observations sont applicables à toutes les variétés de ces racines.

Les betteraves qui atteignent un poids de 12 à 15 livres, comme on en rencontre quelquefois, sont celles qui contiennent, à poids égaux, le moins de sucre. J'en ai examiné plusieurs, dont une, pesant environ 8 kilogrammes, contenait 6,8 pour $\frac{0}{0}$ de sucre, c'est-à-dire plus d'une livre.

Les fabricans de sucre desquels j'ai reçu des betteraves ne m'ont pas tous envoyé des renseignemens sur la nature de leurs terres et des engrais qu'ils y ont mis ; mais des expériences nombreuses faites avec des betteraves de Bondues, village à deux lieues de Lille, m'ont appris

que des terres très-fortement fumées, telles que celles sur lesquelles on a récolté du tabac l'année précédente, donnent des betteraves d'une grosseur considérable et d'une richesse saccharine égale à celles généralement plus petites semées dans des terres où les engrais ont été plus épargnés. On estime que le poids des betteraves récoltées dans le champ dont je parle l'emporte de plus de moitié sur celui des betteraves d'un champ voisin où il n'a pas été récolté de tabac l'année dernière. Comme ces betteraves ne se travaillent pas avec plus de difficulté que les autres, que la densité de leur suc, ainsi que leur qualité, est la même, il est clair que leurs produits en sucre et en pulpe seront une fois plus considérables que ceux des autres champs. Le prix de location des terres est loin d'être dans une semblable proportion.

J'ai fait à diverses époques des essais comparatifs sur ces betteraves et sur d'autres semées dans leur voisinage. Le tableau suivant indique le résultat de mes expériences.

VARIÉTÉS de BETTERAVES.	DATES des EXPÉRIENCES.	DEGRÉS A L'ARÉOMÈTRE de Baumé à + 15° centigr.	DENSITÉ A + 15°.	SUCRE POUR 100.
Betterave blanche de Bondues (champ de tabac)	2 septembre	5,6	1,0382	5,8
— blanche de Bondues	2 —	5,1	1,0347	6,2
— blanche de Bondues (champ de tabac)	6 —	5,5	1,0375	6,3
— blanche de Bondues	6 —	5,7	1,0389	7,2
— blanche, *id.* (tabac)	9 —	5,1	1,0347	7,2
— blanche de Bondues	9 —	5,1	1,0347	7,5
— blanche, *id.* (tabac)	15 —	5,8	1,0396	8,0
— blanche de Bondues	15 —	6,0	1,0411	8,0
— blanche, *id.* (tabac)	22 —	6,2	1,0425	8,3
— blanche de Bondues	22 —	6,0	1,0411	8,5
— blanche, *id.* (tabac)	28 —	6,4	1,0439	9,0
— blanche de Bondues	28 —	6,3	1,0432	9,2
— rose (champ de tabac)	28 —	6,4	1,0439	9,8
— rose de Bondues	28 —	6,4	1,0439	9,8
Betterave blanche de Famars, près Valenciennes	13 —	5,7	1,0389	7,2
— rouge (même champ)	13 —	5,4	1,0368	6,6
— blanche à peau rose (même champ)	13 —	6,6	1,0453	9,2
— rose de Famars	27 —	6,4	1,0439	9,8
— blanche, *id*	27 —	6,2	1,0425	8,5
— jaune, dite de Castelnaudary, *id*	27 —	6,5	1,0446	9,0
— rouge de Famars	27 —	7,5	1,0519	9,0
Betterave, porte-graine, de 2 ans	17 —	1,9	1,0126	0
— rose montée de 1 an	28 —	7,0	1,0482	7,5
— blanche des environs de Dunkerque	20 —	6,3	1,0432	8,2
— à peau rose, *id*	20 —	6,6	1,0453	9,5
— blanche de la fabrique de M. Crespel, à Arras	31 —	7,0	1,0483	9,5
— à peau rose, *id*	31 —	7,2		10

Ces analyses ne font qu'une très-petite partie de celles dont je me suis occupé, malgré le temps et les peines que nécessite un pareil travail. J'espère en être dédommagé par les indications utiles que je serai dans peu de temps à même de donner aux fabricans, sur le meilleur mode de culture qu'ils ont à suivre pour obtenir de bons résultats.

J'ai fait un assez grand nombre d'autres expériences que je me propose de faire connaître aux fabricans ; mais comme elles sortent un peu de la nature des matières que traitent ordinairement les Annales, je les passerai sous silence. Je me bornerai à ce qui a plus particulièrement rapport à la partie chimique du travail.

La betterave, quelle que soit sa variété, est toujours acide ; mais son acidité est si faible, qu'un litre de jus n'exige, terme moyen, pour être complètement neutralisé, que 0,288 gr. de carbonate de potasse.

100 grammes de betterave, réduits en pulpe fine, après avoir été exprimés fortement et lavés à plusieurs reprises, ont laissé un résidu qui, desséché au bain-marie, s'est réduit à $2^{gr.},5$. En fabrique, 100 parties de betterave donnent 70 parties de jus et 30 part. de pulpe, dans lesquelles il y a, d'après cette expérience, $27^{p.},5$ de suc, qui sont pour ainsi dire perdus ; car on n'estime qu'à 3000 f. la valeur des résidus d'une fabrication de 100 mille kilog. de sucre. On perd donc chaque jour en fabrique le quart des betteraves que l'on travaille, indépendamment du sucre incristallisable qui se forme pendant l'extraction. La cause en est sans doute due à l'imperfection des râpes et des moyens de pression ; car, en réduisant les betteraves en pulpe fine, au moyen

d'une petite râpe à main, et exprimant fortement dans une toile, par torsion, je n'ai jamais obtenu plus de 10 à 12 pour cent de résidu.

100 grammes de betterave, brûlés dans une capsule de platine, ont laissé 0,40 de cendres formées de silice, d'alumine, de potasse, de chaux, d'oxides de fer et de manganèse, combinés avec les acides phosphorique, carbonique, sulfurique et hydrochlorique.

100 grammes de jus ont donné à peu près les mêmes résultats. Ces expériences, plusieurs fois répétées, ont laissé des cendres formant depuis 3 jusqu'à 6 millièmes du poids des betteraves.

Toutes les betteraves que j'ai examinées m'ont donné de l'acide malique et de l'acide oxalique en traitant leur suc par l'acétate de plomb basique, et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré.

La mannite, comme je l'ai déjà dit, n'existe pas dans le jus de la betterave; elle est un produit de son altération à l'air. Cette substance, qu'il est très-facile de se procurer en grande quantité, ne fermente pas par son mélange avec la levure de bière, comme le dit le docteur Pallas : 30 grammes de mannite, dissous dans 200 gram. d'eau, à laquelle j'ai ajouté quelques grammes de levure de bière, ont été introduits dans un flacon que j'ai entretenu pendant douze heures à la température de + 30°. Au bout de ce temps, il ne s'était dégagé aucune bulle de gaz, et le liquide distillé marquait 0° à l'alcoomètre. Cette expérience a été répétée sur la mannite extraite de la manne des frênes.

Je ne m'étendrai pas davantage sur l'analyse de la betterave, parce que je n'y ai vu autre chose que ce

qu'ont vu MM. Payen, Dubrunfaut et les autres chimistes qui s'en sont occupés. Les matériaux que l'on rencontre toujours sont : l'albumine, une substance azotée, le ligneux, l'acide pectique libre et les acides malique et oxalique combinés avec la potasse, l'ammoniaque et la chaux. Quant à la plupart des autres substances, elles ne s'y rencontrent qu'accidentellement, et sont relatives aux terrains sur lesquels la betterave a été récoltée.

La chaux que l'on emploie pour les défécations, étant très-soluble dans l'eau chargée de sucre, doit se retrouver en grande partie dans le suc traité par cet oxide. Plusieurs expériences m'en ont donné depuis 1 gr. jusqu'à 1,5 gr. par litre de jus défequé. Je note ce fait, parce qu'une trop grande quantité de chaux dissoute avec le sucre peut le décomposer, comme l'a observé Daniell, et comme s'en est assuré depuis M. Becquerel.

La dissolution de chaux et de sucre dans l'eau, abandonnée à l'air, laisse déposer, au bout de six semaines, des cristaux rhomboédriques de carbonate de chaux hydraté. Ces cristaux sont décomposés par l'eau, suivant les expériences de M. Becquerel. J'ai pu m'en procurer une petite quantité. Ils étaient parfaitement cristallisés, et contenaient 5 proportions d'eau pour une proportion de carbonate de chaux. Je me propose de préparer de nouveau une plus grande quantité de ce sel curieux, afin d'en mieux examiner toutes les propriétés. Il est possible et même probable qu'il s'en trouve dans les mélasses des fabricans de sucre indigène.

Je termine ici l'exposé de mes expériences, et me propose d'insérer dans un journal d'agriculture celles

qui ont plus particulièrement trait à la partie industrielle et pratique de la fabrication du sucre indigène.

L'inspection du tableau ci-dessus fait voir que les différentes variétés de betteraves, ainsi que les mêmes variétés provenant de pays différens, contiennent à peu de chose près la même quantité de sucre, c'est-à-dire environ dix pour cent de leur poids. Cette grande richesse saccharine ne doit avoir rien d'étonnant. Je tiens de MM. Blanquet et Harpignies que, dans leur fabrique de Famars, près Valenciennes, ils obtiennent, pour 100 part. de betteraves, un peu plus de 5 p. de sucre, 2 $\frac{1}{2}$ de mélasse et 30 de pulpes. Or, ces pulpes contiennent 27,5 de suc et 2,7 de sucre pur.

Sur *la Composition de l'Acide sulfovinique*,

Par MM. Wohler et Liebig.

La composition de l'acide sulfovinique, d'une très-grande importance pour la théorie de la formation de l'éther, a été l'objet des recherches de plusieurs chimistes, dont les résultats ne sont nullement d'accord.

M. Hennel l'envisage comme une combinaison de gaz oléfiant avec de l'acide sulfurique. M. Sérullas y admet encore une certaine proportion d'eau, de manière qu'il regarde cet acide comme formé d'acide sulfurique anhydre et d'éther.

D'après les expériences de MM. Dumas et Boullay, en opposition avec celles que nous avons citées, l'acide

sulfovinique est une combinaison d'acide hyposulfurique avec l'huile douce de vin, et ce dernier est composé, d'après leur analyse, de 2 atomes de carbone et 3 atomes d'hydrogène. Les expériences de MM. Hennel et Sérullas s'accordent donc en ce point, que l'acide sulfovinique contient du carbone et de l'hydrogène dans le rapport du gaz oléfiant; elles sont en opposition avec celles de MM. Dumas et Boullay, en ce que ces chimistes ont trouvé de l'hydrogène dans un rapport plus grand, et moins d'oxigène qu'il n'en faudrait pour former de l'eau avec cet excès d'hydrogène.

La théorie de M. Sérullas et de M. Hennel ne se laisse point démontrer directement, parce que l'acide isolé ne peut être soumis à l'analyse, et parce qu'il est bien possible que, en analysant divers sulfovinates, on arrive à des résultats tels que tout se réduise à une dispute de mots.

Admettons, par exemple, qu'il existe des sulfovinates qui renferment de l'eau de cristallisation, dont on ne peut pas les débarrasser, sans en même temps décomposer l'acide. Dans ce cas, l'acide sulfovinique, dans l'un de ces sels, peut être considéré comme une combinaison d'*éther* avec de l'acide sulfurique, tandis que, dans un autre, on peut l'envisager comme une combinaison d'*alcool* et d'acide sulfurique.

Il est bien plus facile de démontrer que la théorie de MM. Dumas et Boullay ne peut être exacte. A l'aide de l'appareil que l'un de nous a décrit dans ces Annales, nous avons entrepris une analyse du sulfovinate de baryte sur une très-grande échelle. Les résultats que nous avons obtenus nous paraissent décisifs.

Le sulfovinate de baryte employé était cristallisé en grandes tables carrées et parfaitement limpides. Ces cristaux, chauffés à une température de 25 à 30°, blanchissent et deviennent opaques en perdant leur solubilité dans l'eau.

Dans cet état, on peut les réduire en une poudre sèche qui n'éprouve aucun changement à l'air ; mais la température ayant été portée jusqu'à 40° à 45°, les cristaux tombés en efflorescence ne se laissent plus pulvériser, et, exposés à l'air, ils se fondent très-promptement en un liquide extrêmement acide, qui est mêlé avec du sulfate de baryte.

Il en résulte que ce sel ne renferme point d'eau de cristallisation, ou au moins qu'il n'en perd pas sans se décomposer.

Comme il ne peut être séché ni à une température élevée, ni à l'aide de la machine pneumatique sans qu'il s'altère, nous l'avons employé aussi sec qu'on peut l'obtenir par l'exposition à l'air, à la température ordinaire.

De 2,500 gr. de sulfovinate de baryte, il resta, après la calcination.....	1,374 de sulfate de baryte.
De 2,000 gr.....	1,100
De 4,000.....	1,198

D'où l'on a 54,986 de sulfate pour 100 de sulfovinate ; une autre partie du sel, étant mêlée avec du chlorate et du carbonate de potasse, fut calcinée, puis, traitée par de l'eau, saturée par de l'acide hydrochlorique et précipitée par du chlorure de baryum. 4,300 gr. de sulfovinate, traités de cette manière, ont donné 4,830 de

sulfate de baryte, ce qui correspond à 112,32 de sulfate de baryte.

Enfin 1,910 gram. de sulfovinate, brûlés avec de l'oxide de cuivre, fournirent 0,885 gram. d'acide carbonique et 0,527 d'eau.

Selon ces données, 100 parties de sulfovinate de baryte contiennent :

54,986 de sulfate de baryte ;
19,720 d'acide sulfurique ;
12,370 de carbone ;
3,060 hydrogène ;
9,864 oxigène ;

100,000 ;

ou

54,986 sulfate de baryte ;
19,720 acide sulfurique ;
14,390 hydrogène carboné } alcool ;
9,100 eau }
1,260 eau adhérente au sel ;
0,644 perte.

100,000.

Cette composition, exprimée en atomes, correspond

à 2 atomes d'acide sulfurique ;
1 de baryte ;
4 de carbone ; } 2 at. d'alcool.
12 d'hydrogène ; }
2 d'oxigène. }

Ainsi l'on peut considérer l'acide sulfovinique comme une combinaison d'acide sulfurique anhydre avec de l'acool, ou, ce qui est plus vraisemblable, comme une combinaison d'acide sulfurique hydraté avec du gaz oléfiant.

Nous répétons ici que le sel soumis à l'analyse n'avait pas été séché précédemment; de là l'excès de 1,260 p. c. d'eau. On a dû remarquer que la quantité d'acide sulfurique, déterminée en traitant le sel par le chlorate de potasse, dépasse un peu le double de celle qui, après la calcination du sulfovinate, reste combinée à la baryte; en effet celle-ci n'est que de 18,51 p. c., tandis que celle-là se monte à 19,72.

M. Gay-Lussac trouva un résultat analogue, car, pour 54,93 de sulfate de baryte, résidu de la calcination, il obtint 111,47 parties du même sel, qui provinrent de la précipitation du sulfovinate calciné.

On remarque de plus que la théorie donne un peu moins de carbone que l'analyse n'en indique : ces différences s'expliquent aisément, si l'on admet que, en faisant le mélange d'acide sulfurique et d'alcool absolu, il se forme de l'huile douce du vin combinée à de l'acide sulfurique (sulfate double d'éther et d'hydrogène carboné de M. Sérullas), dont une petite quantité reste mêlée au sulfovinate. Cette supposition se trouve pleinement confirmée dans le Mémoire de M. Wittstock, sur la préparation de l'éther. (Poggendorf, *Annalen*, t. xx, p. 461.) L'analyse précédente est constatée encore par l'expérience suivante.

En mêlant ensemble du sulfovinate de baryte cristallisé et du carbonate de potasse récemment calciné, puis

en chauffant, il se distille de l'alcool pur ayant une faible odeur éthérée, sans que le sel se noircisse. Cette expérience fait voir évidemment que l'acide sulfovinique ne peut être considéré comme une combinaison d'éther et d'acide sulfurique anhydre. En préparant du sulfovinate de baryte, si le mélange d'acide sulfurique et d'alcool est saturé par du carbonate de baryte provenant du sulfure de baryum précipité avec du carbonate de potasse, la liqueur prend une forte odeur d'ail qui ne disparaît pas par l'évaporation. Cette odeur devient même tout-à-fait insupportable, si l'on sature le mélange par du sulfure de baryum; l'évaporation donne dans ce cas, à ce qu'il nous paraît, un sel de forme différente, et qui est moins soluble que le sulfovinate de baryte.

Pendant la combustion du sulfovinate de baryte par l'oxide de cuivre, nous avons constamment observé la formation de l'acide sulfureux, dont la production dépend de ce que le sulfovinate de baryte, vu sa nature savonneuse, en s'agglomérant sous le pilon, ne peut être intimement mélangé avec l'oxide de cuivre; il s'ensuit que, par l'action du cuivre métallique réduit sur l'acide sulfurique du sel, une certaine quantité de cet acide est décomposée. Nous n'avons pas négligé de faire passer le gaz produit par la combustion à travers un tube rempli d'oxide brun de plomb, qui avait été ajusté devant le tube rempli de chlorure de calcium.

Nous pouvons citer encore une preuve directe contre l'opinion de M. Boullay, que l'acide sulfovinique contient de l'acide hyposulfurique (ce qui est cependant déjà suffisamment démontré par les expériences de

M. Sérullas); car, en faisant passer du chlore à travers une dissolution de sulfovinate de baryte, la liqueur reste parfaitement claire, et il ne s'en précipite point de sulfate de baryte : on sait cependant que les hyposulfates ne sont pas changés en sulfates par l'action du chlore. En évaporant cette liqueur, le sulfovinate ne se décompose pas; mais, au moment où il cristalliserait, il s'en dépose une quantité de sulfate de baryte d'un aspect grenu et cristallin. Quand on fait passer du chlore sur du sulfovinate de baryte renfermé dans une boule de verre, et qu'on chauffe, il se produit un peu d'éther, et de plus une grande quantité de chlorure de carbone qui s'en sépare sous forme de gouttes huileuses, et qui se reconnaît à son odeur pénétrante et produisant le larmoiement.

Réponse *à plusieurs Critiques insérées dans les* Annales de Chimie et de Physique, *juin* 1831.

Par MM. Henry fils et Plisson.

M. le docteur Just. Liebig, professeur très-distingué à Giessen, vient de publier, dans le dernier numéro des Annales de Chimie et de Physique (juin 1831), un Mémoire qui renferme la critique de plusieurs de nos travaux. Le talent de ce chimiste est trop connu pour qu'une semble attaque ne doive pas éveiller toute notre atten-

tion, et, nous dirons plus, nos craintes; cependant nous allons nous efforcer de répondre aux points sur lesquels porte cette critique. Nous nous garderons néanmoins d'imiter le ton souvent *déplacé* de cette note, parce que nous pensons qu'il n'a été le résultat que d'un peu *d'ignorance de notre idiôme*, et nullement dicté par des motifs particuliers que nous nous expliquerions difficilement, n'ayant pas l'honneur de connaître M. Liebig (1).

Les reproches qui nous sont adressés portent sur des résultats analytiques et sur l'appareil dont nous nous sommes servis.

En ce qui concerne les analyses, nous ne pouvons parler que de celles du quinate de chaux et de l'acide de ce sel, les seules qu'ait faites M. Liebig.

Pour 100 parties de sel calcaire séché à 100°, nous

---

(1) Je ne puis supposer d'ailleurs que cette critique ait quelque rapport avec M. Pelouze, dont j'estime l'instruction et dont je reconnais toute la modestie, si M. Liebig le désire; car les discussions élevées entre ce jeune chimiste et moi sur l'existence de la *sulfosinapisine* n'ont pas la moindre coïncidence avec l'*acide quinique et la séparation de la chaux et de la magnésie*. La préexistence de la sinapisine, sujet de la question, est, j'ose le dire, décidée à mon avantage, ainsi qu'on peut le voir dans la note (*Journal de Pharmacie*, mai 1831, p. 274), à laquelle on n'a pas répondu. Quant à la seconde, on ne peut la regarder que comme une application de faits, aujourd'hui rectifiés, mais signalés encore dans la 4e édition de M. Thénard, 3e volume, p. 326, dans le *Dictionnaire des Sciences na-*

avons obtenu : acide 86,7, base 13,3, *par une calcination prolongée jusqu'à ce que le résidu ne fît plus effervescence avec les acides* (J. de Ph., t. 15, p. 397). M. Liebig a trouvé au même sel desséché de 100 à 120°, la composition suivante : acide 87,6, base 12,4. On peut reconnaître que la concordance est assez rapprochée; c'est ce qui nous explique comment, en admettant même comme défectueuse l'analyse élémentaire de l'acide quinine, la proportion calculée des quinates peut en être peu atteinte, puisqu'en effet la composition du quinate de chaux, qui sert de base, étant bonne, on a facilement un rapport comparatif entre l'oxigène de la base 4,299 et la quantité d'acide 100 calculé sec à 100°.

On jugera aisément par la faible différence entre les deux analyses du quinate calcaire, que, de 100 à 120°, cette proportion d'eau est très-petite.

Le professeur allemand attribue à une autre cause nos différences, et voici comment il s'exprime à ce sujet :

« Le résidu de carbonate de chaux obtenu par la cal-
« cination du quinate a été calculé par eux comme

---

turelles, t. 22, p. 144, et dans le *Journal de Pharmacie*, t. 11, p. 316.

Je dois m'étonner que ces applications fautives m'aient mérité de la part de M. Liebig des reproches tout-à-fait étrangers à la science, en me prêtant des intentions qui répugnent à mes habitudes. Ceux qui me connaissent peuvent, au reste, en apprécier la valeur, et juger si ma position et mon caractère m'auraient conduit à nuire en rien à l'avenir de M. Pelouze, ou de tout autre. O. H.

« *chaux pure*. On peut juger par là de la confiance que « méritent ces analyses. »

Il nous serait facile de *paraphraser* ces expressions dans notre réponse à M. Liebig, car il pourra *aisément* répéter ce que nous certifions encore, comme l'expérience vient de nous le prouver de nouveau : *le quinate calcaire exposé à une très-forte chaleur passe à l'état de chaux pure ; et le résidu transformé en sulfate, sans aucune apparence d'effervescence, donne un poids qui équivaut à celui de cette chaux vive.*

Quelques lignes plus bas, on lit :

« Le carbonate de chaux pur, calciné le plus forte- « ment possible dans un tube de combustion avec l'oxide « de cuivre, n'abandonna pas la moindre trace d'acide « carbonique ; par conséquent on peut, sans commettre « d'erreur, évaluer la chaux qui reste après l'analyse « du sel calcaire par l'oxide métallique, comme formée « de carbonate de chaux. »

Cette conséquence, quand bien même elle serait vraie, ne nous paraît pas tout-à-fait logique, car si l'oxide de cuivre ne peut, à la température rouge obscur, décomposer aucune particule de carbonate calcaire tout formé, il n'est pas prouvé qu'il se comporte de la même manière, lorsque ce carbonate est en quelque sorte à l'état naissant.

Nous citerons encore un passage relatif au quinate basique de plomb. « On prépare ce sel, dit M. Lie- « big, d'après MM. Pelletier et Caventou et d'après « MM. Henry et Plisson, en traitant une quinate so- « luble par le sous-acétate de plomb. Cependant,

« ajoute-t-il, on peut mêler ces deux sels sans obtenir « de précipité. »

Il nous était si facile de vérifier ce résultat inconcevable pour nous, que nous y avons procédé de suite; à l'instant où les deux solutés ont été mis en contact, ils se sont décomposés pour donner lieu au sous-quinate insoluble, sans addition d'ammoniaque. L'effet a été le même avec le quinate de chaux séché à 100° ou à 120° et plus. Dépend-il de la solubilité du quinate basique dans un excès du sous-acétate de plomb ou du quinate calcaire? C'est ce que nous pensons, d'après cette solubilité dont nous nous sommes assurés. Quand on voit une circonstance, si facile en apparence à réaliser, conduire à des résultats si opposés, on peut prévoir les dissidences qui peuvent partager les esprits sur des questions plus compliquées.

Nous passons maintenant à l'analyse de l'acide quinique (1). Nous l'avons annoncé formé de

Carbone	34,4320
Hydrogène	5,5602
Oxigène	60,0078
	100

(1) Dans cette analyse, l'une des premières que nous avons pratiquées, nous rappellerons que nous chassions alors le gaz de l'appareil en le remplissant de mercure après l'opération, et que dans le cas où la substance n'aurait pas été brûlée *complètement*, comme cela arrive quelquefois, il aurait échappé du carbone, inconvénient qui n'a pas

Ce qui nous avait conduit à le considérer comme composé théoriquement de

Carbone	34,1149.	2 at.	carbone	152,874
Hydrogène	5,5602.	4 at.	hydrogène	24,958
Oxigène	60,3249.	3 at.	oxygène	300,000
				477

N'ayant point encore opéré l'analyse des quinates, nous avions pris, comme tous les chimistes eussent pu le faire alors, le nombre 477 (le plus simple possible) pour celui de l'atome de cet acide, et en supposant l'analyse ci-dessus un peu exacte, nous devions retrouver ce nombre ou l'un de ses multiples dans les combinaisons avec les bases salifiables, puisque nous ignorions la capacité de saturation de l'acide quinique.

C'est ce qui aurait lieu en effet pour tout autre corps, le sucre de raisin, la salicine, l'asparagine, etc., dont le poids atomique, déduit de leurs analyses, pourrait différer un jour de celui de leur nombre proportionnel, sans que leur analyse élémentaire cessât d'être exacte, si ces corps venaient à former des combinaisons jusqu'ici inconnues et dans lesquelles leur quantité fût

---

lieu quand nous expulsons par un courant d'oxigène, ainsi que nous l'avons toujours fait depuis (*Journal de Pharmacie*, t. 16, p. 255, 263, 589). Cette analyse faite en 1829, fut intercallée comme exemple, sans aucun changement, dans un autre Mémoire, quinze mois après (*Journal de Pharmacie*, t. 16, p. 597), car nous la regardions alors comme assez exacte.

de 2, 3, 4, 5 fois, etc., aussi considérable que celle représentée par le nombre atomique assigné primitivement. Il nous restait donc, pour déterminer le nombre proportionnel de cet acide, à faire l'analyse des quinates. Nous nous sommes particulièrement attachés à celle du quinate de chaux; quelques autres nous ont paru y correspondre. Nous avons trouvé dans ce sel calcaire :

Acide	100	ou	2320
Base	15,34	ou	356
	115,34		2676

Est-il besoin de faire remarquer que si M. Liebig avait voulu apporter dans sa critique, non pas de la bienveillance, mais cette impartialité et cette *modération* que l'on doit attendre de savans d'un mérite aussi distingué que le sien, il aurait vu qu'en multipliant par 5 le nombre théorique 477 provenant de $O^3C^2H^4$, il aurait eu $O^{15}C^{10}H^{20}$ ou 2389, autre nombre qui ne diffère que dans le 3e chiffre de 2320 déduit de notre analyse du quinate.

Que ces explications nous eussent été demandées par un jeune élève, cela eût été facile à concevoir; mais qu'un professeur tel que M. Liebig dise, à cette occasion : « Quoique ces chimistes aient trouvé que l'acide qui-« nique contient 14 fois plus d'oxigène que la base par « laquelle il est neutralisé, ils furent néanmoins portés, « par des motifs inconnus, à n'y admettre que 3 atomes « d'oxigène. » Il faut lui supposer quelque sentiment particulier plutôt *qu'une profonde ignorance des proportions définies*. Il nous reste à examiner l'analyse de

l'acide quinique. Quand bien même la nôtre serait défectueuse, nous pourrions faire observer que M. Liebig a analysé une substance séchée à 120°, tandis que nous avons agi sur l'acide exposé à 100°, température adoptée par plusieurs analystes célèbres, comme offrant en général une chaleur plus facile à maintenir constante et une certitude plus réelle de dissiper l'eau non combinée, sans porter atteinte à la constitution chimique des corps. En admettant toutefois l'analyse de M. Liebig exacte, peut-elle détruire les principes du mode d'anayse que nous avons présentés? Nous osons dire que nous ne le pensons pas; car il suffira de rappeler qu'il est basé presque *tout entier* sur des faits adoptés et proposés par les chimistes les plus habiles. Il eût été plus rationnel de l'examiner et d'en discuter en détail les bases sans les proscrire en masse d'après un seul résultat signalé fautif.

Nous ne nous permettrons pas d'examiner *maintenant* le nouveau mode donné par M. Liebig, nous croyons seulement qu'il n'offre peut-être pas autant de simplicité que beaucoup d'autres publiés antérieurement, qu'il peut en cela même apporter quelques difficultés dans des mains moins sûres que les siennes. Enfin, pour terminer cette réponse, nous ferons remarquer que notre méthode, si *nouvelle* aux yeux de M. Liebig, nous a donné dans l'analyse de plusieurs alcaloïdes des concordances très-grandes avec ses résultats, si l'on fait attention surtout qu'il a agi sur ces corps séchés à 120° et nous à celle de 100°. Ce rapprochement est trop flatteur pour nous, pour que nous ne regrettions pas que M. Liebig ait gardé le silence sur ce point, en ne s'attachant

qu'à l'acide quinique ; nous pourrions regretter aussi que ce chimiste distingué n'ait point préparé ou purifié lui-même les bases végétales qu'il a analysées, s'il ne garantissait pas l'habileté de M. Merck qui les a isolées. Car, d'après le Rapport de la Société de Pharmacie (Journ. de Ph., t. 16, p. 385-386), où il a mérité un encouragement, il s'est élevé à ce sujet quelques observations capables d'infirmer un peu l'opinion du savant professeur allemand.

Nous ajouterons enfin que le moyen, pour apprécier l'azote des substances organiques et sur lequel nous avons plusieurs fois appelé l'attention (Journ. de Pharmacie, août 1831, p. 447-448), nous semble doué d'une grande exactitude, et à cette occasion, pour le démontrer, nous avons tout récemment analysé le *cyanure de mercure bien pur et séché à* 100°.

1 gramme a fourni, à 18° et 0^{m}, 76 : azote humide, 0^{lit}, 094 pour moyenne.

D'où l'on a, à 0° et 0^{m}, 76 : gaz azote sec $\left\{ \begin{array}{l} 0^{lit}, 0862 \\ 0^{gr}, 1093 \end{array} \right.$

La théorie, pour la composition du cyanure mercuriel pur, indique 0,1109.

L'appareil avait été rempli *exactement* d'acide carbonique, et les produits chassés ensuite par le même gaz : notre appareil étant d'une *très-grande simplicité*, et n'exigeant presque ordinairement qu'une ou au plus deux jointures, les chances pour les pertes sont moins fréquentes ; la disposition, la promptitude de son exécution sont également très-commodes. Nous espérons en conséquence que le temps et l'expérience décideront

cette question et nous rendront, quant à ce qui est utile et bon, la justice et la bienveillance que l'on doit attendre toujours de l'impartialité.

Additions.

A la suite du Mémoire de M. Liebig, M. Dumas, dont nous honorons tous le talent, nous critique aussi, et semble arriver à son tour pour *corroborer* sans doute l'attaque de M. Liebig. Il élève d'abord contre nous plusieurs réclamations au sujet *d'une loi sur les substances azotées* et du procédé *de contre-épreuve par la réduction de l'oxide de cuivre* dans l'analyse organique. Nous répondrons plus tard à la première allégation. Quant à la seconde, nous ne pouvons douter que l'idée première d'application n'appartienne à MM. Dumas et Pelletier, notre appareil seul diffère essentiellement de celui de ces chimistes. Au reste, si nous renonçons à la priorité de ce moyen, que ces messieurs consentent à trouver bon, nous ne pouvons qu'être flattés de nous être rencontrés avec des hommes aussi distingués. Nous estimons trop le caractère de M. Dumas pour ne pas nous empresser de lui rendre toute justice; nous aurions voulu aussi qu'au lieu d'attaquer *indirectement* nos procédés d'analyse, il se prononçât plus *ostensiblement* et signalât les points qui lui semblent défectueux. Il en existe sans doute, mais nous espérons que nos modifications seront un jour mieux goûtées, lorsque des mains habiles comme les siennes les auront améliorées. Le désir de la vérité l'a seul guidé, nous n'en doutons pas; en effet, nous répugnerions à lui supposer un peu de

susceptibilité de nous avoir vu arriver aussi sur un terrain frayé par les premiers maîtres et où il avait laissé lui-même peu de chose à faire. Cependant comme notre but a été, en profitant des écueils signalés par ces illustres devanciers, de rendre l'analyse organique plus *à la portée*, *en quelque sorte*, de tous ceux qui s'occupent de chimie, nous devions espérer quelques encouragemens plutôt que des critiques *indirectes* qui, malgré l'autorité d'un grand nom, peuvent ne pas rester toujours sans réplique.

Bulletin *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 6 *juin* 1831.

M. Robiquet, pharmacien, écrit pour faire connaître que l'auteur du Mémoire sur la Corse, couronné dans la dernière séance, est M. Robiquet, ingénieur en chef des ponts et chaussées.

M. Stevenson transmet quelques remarques sur l'endosmose et l'exosmose.

M. Auguste de Saint-Hilaire présente, de la part de M. Moquin, un Mémoire sur la famille des Chénopodées.

M. Le Sauvage adresse des Recherches sur l'organisation et les fonctions de la membrane caduque.

M. Guyon, ex-chirurgien major à la Martinique, envoie deux Mémoires : l'un, sur la fièvre jaune, est renvoyé à la Commission du cholera-morbus ; l'autre, sur un ver des Antilles, sera examiné par une commission spéciale.

M. Mulatier-Robert adresse deux bouteilles d'une encre de sa composition pour les faire examiner.

M. Valz présente un Mémoire sur un mode de formation de queues des comètes.

M. Magnin de Grandmont écrit une nouvelle Lettre sur les effets que l'immersion dans l'eau froide produit dans les cas de brûlures.

M. Dutrochet adresse de nouvelles Réflexions sur l'irrégularité des organes des végétaux.

Le Ministre du Commerce transmet une Réclamation de M. Duvallier concernant un travail qu'il avait présenté à l'Académie, et sur lequel il n'a pas été fait de rapport. On répondra que le Mémoire en question était dans les papiers de M. de Rossel, et qu'il n'a pas été retrouvé.

MM. Magendie, Blainville et Serres sont chargés d'examiner un Mémoire de M. Gerdy sur la circulation du sang, qui était déposé depuis le 28 mars.

L'Académie décide que la séance publique aura lieu, sans remise, le lundi 27 juin.

M. Darcet achève la lecture du Rapport sur les moyens à employer pour prévenir la falsification des actes et le blanchiment frauduleux de vieux papiers timbrés.

Le rapport et les conclusions sont adoptées.

M. Donné lit un Mémoire sur l'emploi de la gélatine comme substance alimentaire.

M. Coriolis lit un Mémoire sur le principe des forces vives dans les mouvemens relatifs des machines.

On donne lecture d'une Note de M. Tremblay sur les dénominations qu'il conviendrait d'adopter pour les nouvelles pièces en or de notre monnaie.

M. Dumas lit un Mémoire intitulé : *Analyse de la liqueur des Hollandais.*

Séance du 13 *juin* 1831.

M. Remy, médecin à Châtillon-sur-Marne, rend compte de l'Essai qu'il a fait du chlorure de chaux pour empêcher le développement de la petite vérole.

M. Cordier présente, de la part des auteurs, les numéros 7 et 8 des vues et coupes des principales formations géologiques du département du Puy-de-Dôme par MM. Lecoq et Bouillet.

M. Despretz communique quelques Expériences, dont il résulte :

1°. Que l'hydrate de baryte se décompose à une chaleur rouge soutenue ;

2°. Que l'azoture de fer peut se former directement en maintenant du fer d'une température rouge à l'action d'un courant de gaz azote ;

3°. Que tous les sulfates que la chaleur seule ne décompose pas, dégagent du soufre quand on les traite par le charbon ou par le gaz hydrogène à une forte chaleur rouge.

Le même physicien demande qu'il soit fait un rapport sur le thermomètre qu'il a proposé pour constater les températures de l'eau de la mer à diverses profondeurs. La description de cet instrument étant imprimée, il ne peut en être fait qu'un rapport verbal.

M. Darcet lit un Mémoire sur l'emploi alimentaire de la gélatine des os, en réponse aux Observations lues dans la dernière séance par M. Donné.

M. Adrien de Jussieu lit un Mémoire sur quelques causes des avortemens des fleurs et sur les irrégularités de leurs formes ; il présente de plus un Mémoire intitulé : *Observations sur quelques plantes du Chili.*

L'Académie se forme en comité secret. La Commission chargée de décerner les prix de médecine et de chirurgie fondés par M. de Montyon, fait son Rapport.

L'Académie, après avoir discuté les propositions qui lui sont faites, prend les résolutions suivantes : Il sera accordé six mille francs à M. Courtois, pour la découverte de l'iode ; quatre mille francs à M. Coindet, pour avoir appliqué cette substance contre le goître, et indiqué l'emploi que l'on pourrait en faire contre les scrophules ; six mille francs à M. Lugol, pour avoir constaté la méthode à suivre pour cet emploi et en avoir obtenu d'heureux résultats ; deux mille francs à M. Sertuerner, pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine,

et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales.

Les Commissions respectivement nommées pour décerner le prix de physique, le prix d'Alhumbert et pour choisir une question pour 1833, font des propositions dont nous avons déjà publié les résultats.

Séance du 20 juin 1831.

L'Académie ordonne le dépôt au secrétariat d'un paquet cacheté, intitulé : *Notice sur quelques nouveaux faits découverts en physique et en physiologie*, par J.-J. Allard, auteur du moiré métallique.

M. Caplin adresse une carte des îles de Lapeyrouse, où il a employé un nouveau moyen pour représenter la saillie des terrains.

M. Adolphe Brongniart adresse un Mémoire sur l'insertion relative des diverses pièces de chaque verticelle floréal et sur son influence sur la régularité ou l'irrégularité des fleurs.

M. Donné adresse quelques Observations en réplique à celles de M. Darcet, relatives à la gélatine.

M. Baudeloque neveu adresse une Note sur des cas d'accouchemens laborieux, où il a employé son instrument pour broyer la tête de l'enfant mort.

M. Cordier communique une nouvelle Note de M. Rozet, sur la constitution géologique du pays d'Alger.

M. Jobard de Bruxelles adresse quelques Détails sur les nouveaux moyens de sondage qu'il emploie pour pénétrer à de plus grandes profondeurs qu'on ne l'a fait jusqu'à présent.

M. Foy, médecin, employé à Varsovie, annonce s'être inoculé le sang des malades attaqués du choléra, et envoie des certificats qui l'attestent.

M. Chevallier annonce avoir indiqué avant M. Remy la possibilité de prévenir la contagion de la variole par

le chlorure, et en avoir fait un emploi utile contre la rougeole.

On présente un fusil de l'invention de M. Lefort.

Séance du 4 juillet 1831.

M. Lassis demande de nouveau qu'il soit fait un rapport sur les écrits qu'il a présentés. La Commission chargée de cet examen est invitée à s'en occuper promptement.

M. Magnin de Grandmont entre dans de nouveaux détails sur l'emploi de l'eau froide contre la brûlure.

M. Civiale présente des Observations sur le prix qui a été donné à M. Leroy d'Etiolle.

M. le ministre des Travaux publics transmet uue Lettre de M. Wetzel, et invite l'Académie à lui faire parvenir des renseignemens sur la découverte annoncée par ce mécanicien. La Commission à laquelle le Mémoire de M. Wetzel avait été renvoyé est engagée à faire un prompt rapport.

Le même ministre invite l'Académie à examiner un nouveau mode d'éclairage pour les salles de spectacle, par M. Robelin.

M. Vincent adresse une Description des effets du choléra-morbus à l'Ile-de-France en 1819. Elle est renvoyée à la Commission.

M. Brière de Boismont envoie de Varsovie plusieurs détails sur cette même maladie. La Lettre est aussi renvoyée à la Commission.

M. Dublac demande à l'Académie de lui prêter un local pour y fonder une école gratuite et publique, où il enseignerait l'emploi de son multinegraphe. Il lui sera répondu que l'Académie n'a pas de local à sa disposition.

M. Mitivier, gendre de M. Ivart, annonce à l'Académie la mort de cet académicien.

M. Giroux de Buzareingue se présente pour la place laissée vacante par la mort de M. Ivart. Sa Lettre est renvoyée à la section d'agriculture.

M. Cauchy adresse de Genève un Mémoire sur le calcul différentiel et le calcul des variations.

Des observations sur l'alimentation avec une seule substance ou avec des substances non azotées par M. Collard de Martigny, présentées par M. Blainville, sont réservées pour être lues.

M. Coulier envoie un Volume préparé par une méthode particulière et qu'il croit propre à le préserver des vers.

M. Grégory présente diverses Observations sur les dimensions des monnaies.

M. Latreille fait un Rapport sur un Mémoire de M. Lamarre-Picquot concernant les cocons du bombyx paphia.

M. Legrippe, pharmacien à Maronne, adresse un échantillon de viande conservé depuis 14 mois. Il indique son procédé de conservation, et invite l'Académie à le faire connaître si elle l'en croit digne.

M. Poisson rend compte d'un Mémoire de M. Gallois, relatif à la résolubilité des radicaux.

M. Adolphe Brongniart présente un Mémoire sur la structure et le mode d'accroissement des tiges dans quelques familles de plantes dicotylédones.

Le même naturaliste lit des Observations sur le mode de fécondation des Orchidées et des Cistinées.

Séance du 11 *juillet* 1831.

M. le ministre du Commerce adresse un Rapport du maire de Vouillé sur une chute d'aérolithe qui a eu lieu dans cette commune le 13 mai dernier.

Le Secrétaire écrira à M. le ministre pour le prier de faire venir un fragment de cet aérolithe, afin qu'on puisse le soumettre à l'analyse chimique.

M. Boubée adresse le Prospectus des courses géologiques qu'il fait tous les ans dans le midi de la France.

M. Chaponnier se plaint que la Commission des prix

Montyon n'ait pas parlé de son Mémoire sur l'emploi du carbonate de baryum contre les maladies scrophuleuses.

M. Serres déclare que ce Mémoire a été examiné attentivement, et que la Commission, à l'unanimité, a pensé ne pouvoir pas en faire mention.

M. Laignel présente le Modèle d'un nouveau chemin de fer.

M. Couverchel adresse des Observations sur les moyens d'éclairage de M. Robelin.

La Commission déjà nommée pour faire un Rapport sur le Mémoire de M. Donné concernant les propriétés nutritives de la gélatine, rendra également compte d'une Note de M. Roulin sur le même sujet.

M. Galli écrit qu'il a trouvé un moyen mécanique pour faire écrire soixante fois plus vite que par la méthode ordinaire.

M. Duvallier adresse un certain nombre de questions scientifiques.

L'Académie décide que M. Martin Saint-Ange pourra prendre au secrétariat de l'Institut, à titre de prêt et sur son récépissé, les planches d'un Mémoire qu'il avait présenté au dernier concours.

M. Babinet communique le résultat suivant : « Tous les cristaux négatifs colorés laissent passer en excès le faisceau qui subit la réfraction extraordinaire. Tous les cristaux positifs colorés transmettent, au contraire, en plus grande abondance le faisceau ordinaire. »

M. Babinet annonce qu'il a obtenu ce résultat à l'aide d'un appareil de M. Savart.

M. Savart déclare qu'il n'avait pas autorisé M. Babinet à faire usage de son nouvel instrument.

M. Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire sur les dents antérieures des mammifères rongeurs, où l'on se propose d'établir que ces dents, dites et déterminées incisives, sont les analogues des dents canines.

M. Becquerel lit l'Analyse d'un Mémoire dans lequel il examine les changemens qui s'opèrent dans l'état électrique du corps par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et les

modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.

M. de Cassini fait un Rapport favorable sur un Mémoire de M. de Jussieu, intitulé : *Observations sur quelques plantes du Chili.*

Le même membre rend un compte avantageux du Mémoire de M. Adolphe Brongniart, concernant l'insertion relative des diverses pièces de chaque verticelle floréal et son influence sur la régularité ou l'irrégularité des fleurs.

M. Dutrochet lit un Mémoire sur la respiration des plantes.

L'Académie procède au scrutin pour la nomination des commissaires qui présenteront des candidats à la place d'académicien libre, vacante par la mort de M. Coquebert de Montbret. MM. Poisson, Gay-Lussac, Thenard, Cuvier, Henri de Cassini et Villefosse obtiennent la majorité des suffrages.

FIN DU TOME QUARANTE-SEPTIÈME.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	753,76	+25,0	60	753,16	+26,3	50	752,14	+26,7	48	753,27	+20,0	65	+26,7	+17,5	Nuageux.	N.
2	753,10	+20,8	70	753,37	+23,8	61	752,86	+24,8	60	753,46	+21,0	64	+24,8	+14,6	Couvert.	O.
3	753,14	+25,7	60	752,70	+27,7	50	751,80	+27,2	48	751,35	+23,0	55	+27,7	+18,5	Nuageux.	S. O.
4	749,12	+26,3	61	748,40	+28,5	60	746,23	+27,8	50	747,33	+17,5	85	+28,5	+16,8	Couvert.	N. E.
5	749,38	+18,0	84	749,80	+21,5	66	749,43	+24,5	60	751,00	+18,2	75	+24,5	+17,0	Très-nuageux.	S. O.
6	751,50	+22,3	65	751,14	+25,6	56	750,38	+18,8	68	749,73	+20,0	78	+25,6	+15,3	Très-nuageux.	S. S. E.
7	748,20	+23,2	66	748,00	+26,7	52	747,32	+17,5	70	747,23	+18,2	85	+26,7	+15,0	Nuageux.	S.
8	747,95	+19,3	80	748,86	+19,5	84	749,32	+21,3	75	751,50	+18,0	85	+21,3	+16,0	Pluie.	N.
9	754,56	+18,5	84	755,03	+21,5	80	755,27	+22,5	75	756,60	+17,7	80	+22,5	+17,2	Très-nuageux.	N. O.
10	757,72	+19,0	85	757,90	+21,0	86	757,90	+24,0	80	758,57	+17,5	86	+24,0	+15,9	Pluie continuelle.	O.
11	759,30	+17,7	84	758,47	+20,2	75	758,14	+21,5	70	757,97	+18,7	75	+21,5	+16,5	Couvert.	N. E.
12	758,04	+19,5	72	757,85	+21,5	60	757,46	+22,5	50	757,27	+18,5	60	+22,5	+13,3	Très-nuageux.	N.
13	756,90	+19,7	62	755,95	+21,5	60	754,90	+22,5	52	754,53	+18,0	60	+22,5	+13,5	Très-nuageux.	N.
14	755,20	+18,8	68	754,48	+21,0	54	754,05	+22,0	50	754,48	+18,0	60	+22,0	+13,3	Nuageux.	N. E.
15	756,44	+18,7	70	754,70	+21,7	56	755,10	+21,0	56	758,00	+16,7	70	+21,7	+13,5	Très-nuageux.	N.
16	758,90	+16,8	80	758,40	+20,8	70	757,38	+23,5	52	757,73	+18,8	70	+23,5	+12,7	Nuageux.	N.
17	757,10	+21,2	62	756,70	+23,0	50	755,85	+22,7	48	756,46	+15,0	75	+23,7	+14,4	Nuageux.	N. O.
18	754,06	+17,0	76	754,24	+19,3	58	754,36	+17,3	52	755,20	+15,3	70	+19,5	+14,8	Nuageux.	O.
19	755,36	+16,0	70	753,36	+15,0	76	751,75	+17,7	80	750,94	+16,7	86	+18,5	+ 9,5	Pluie par intervalle.	S.
20	748,35	+18,0	70	747,60	+16,3	84	748,07	+17,8	70	751,50	+14,0	76	+18,5	+12,8	Pluie par momens.	S. O.
21	755,10	+16,8	80	754,70	+17,2	70	755,00	+20,5	60	757,32	+15,5	81	+20,5	+12,7	Très-nuageux.	N. O.
22	760,14	+18,8	71	760,10	+21,0	60	760,02	+21,3	54	760,76	+16,3	70	+21,3	+15,8	Nuageux.	N.
23	760,08	+16,9	78	759,57	+21,0	65	758,92	+20,5	64	759,42	+17,2	70	+21,0	+14,0	Couvert.	O.
24	757,25	+20,3	69	756,18	+23,0	58	754,94	+24,3	50	753,83	+16,3	60	+24,3	+13,0	Nuageux.	E. N. E.
25	751,70	+19,5	68	752,28	+18,5	72	752,54	+19,5	76	754,77	+14,8	80	+19,5	+14,8	Pluie.	S. O.
26	757,17	+20,0	64	756,75	+21,5	56	756,04	+21,0	53	755,92	+17,8	65	+21,5	+ 9,8	Nuageux.	S. E.
27	757,50	+22,2	60	757,15	+25,2	50	757,16	+26,0	60	757,90	+19,5	72	+26,5	+14,5	Nuageux.	S.
28	759,74	+22,5	76	760,98	+18,8	78	760,46	+22,5	64	761,53	+17,3	70	+22,5	+16,8	Pluie fine.	N. O.
29	762,78	+18,5	70	762,60	+21,0	60	761,95	+21,2	52	762,64	+17,5	66	+21,2	+11,2	Très-nuageux.	N. O.
30	763,04	+19,0	70	762,30	+22,5	58	761,53	+22,5	52	760,18	+16,8	70	+22,5	+13,3	Nuageux.	S. O.
31	758,84	+20,0	70	757,58	+24,2	60	756,46	+23,7	55	56,53	+17,2	75	+24,2	+12,0	Nuageux.	S. O.
1	751,84	+21,8	72	751,84	+24,2	62	751,26	+23,5	63	752,00	+19,1	75	+25,2	+16,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	755,97	+18,3	71	755,18	+20,0	64	554,91	+20,9	58	755,41	+17,0	70	+21,4	+13,4	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 5,310
3	758,44	+19,5	71	758,19	+21,2	62	757,73	+22,1	58	758,25	+16,9	71	+22,3	+13,4	Moyenn. du 21 au 31	Terrasse, 4,880
	755,53	+19,9	71	755,16	+21,8	63	754,73	+22,1	69	755,32	+17,6	72	+22,9	+14,4	Moyennes du mois,	+18,7.

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

Du Carbonate de chaux cristallisé, et de l'action simultanée des matières sucrées ou mucilagineuses sur quelques oxides métalliques, par l'intermédiaire des alcalis et des terres; par M. *Becquerel*. Page 5

Essai analytique sur la graine de mango; par M. *Avequin*. 20

Considérations sur la cause des Eruptions volcaniques, par M. *Guibourt*. 39

Lettre de M. *Robiquet* à M. *Gay-Lussac*, sur la Constitution de quelques corps organiques. 51

Examen chimique de la lie de vin; par M. *Henri Braconnot*. 59

Note sur la limite de la perception des sons graves; par M. *Savart*. 69

Lettre de M. *Roulin* à l'Académie des Sciences, sur les propriétés nutritives de la Gélatine. 74

Lettre de M. *E. Bary* aux Rédacteurs, sur la détermination élémentaire du minimum de déviation qu'un rayon de lumière homogène puisse subir en traversant un prisme donné. 88

Sur la composition de l'Acide camphorique et du Camphre; par *J. Liebig*. 95

Prix décernés par l'Académie royale des Sciences, dans sa séance publique, pour l'année 1831. 102

Programme des prix proposés par l'Académie royale des Sciences pour les années 1832 et 1833. 106

Réduction du Titane métallique; par M. *J. Liebig*. 108

Sur l'extraction du Chrome métallique; par M *J. Liebig* 110

Observations météorologiques du mois de mai. 112

Considérations générales sur les Changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps, par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques; et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes; par M. *Becquerel*. 113

Sur un nouvel Appareil pour l'analyse des substances organiques, et sur la composition de quelques-unes de ces substances; par M. *Just. Liebig*. 147

Lettre de M. *Dumas* à M. *Gay-Lussac*, sur les procédés de l'analyse organique. 198

Bulletin des séances de l'Académie royale des Sciences. 213

Note sur l'emploi alimentaire de la Gélatine. 220

Observations météorologiques du mois de juin. 224

Sur la Composition de l'Huile de térébenthine et de quelques produits qui en résultent; par M. le Dr. *Oppermann*, de Strasbourg. 225

Extrait d'un Mémoire sur les Mouvemens simultanés d'un Pendule et de l'air environnant; par M. *Poisson*. 242

Mémoire sur la Solidification, par refroidissement, d'un globe liquide; par MM. *Lamé* et *Clapeyron*. 250

Recherches diverses; par MM. *Vöhler* et *Liebig*. 257

Mémoire sur le Principe gélatineux des fruits, précédé de

quelques Expériences sur le jus de groseille; par M. *Henri Braconnot*. 266
Sur le Traitement métallurgique de la galène; par M. *P. Berthier*. 281
Lettre de M. *Dumas* à M. *Ampère*, sur l'Isomérie. 324
Observations météorologiques du mois de juillet. 336
Sur le Vanadium et ses propriétés; par M. *Berzélius*. 337
Recherches chimiques sur la Betterave; par M. *Pelouze*. 409
Sur la Composition de l'Acide sulfovinique; par MM. *Wöhler* et *Liebig*. 421
Réponse à plusieurs critiques insérées dans les Annales de Chimie et de Physique, juin 1831; par MM. *Henry fils* et *Plisson*. 427
Bulletin des Séances de l'Académie royale des Sciences. 437
Observations météorologiques du mois d'août. 445
Table des Matières. 446

FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-SEPTIÈME VOLUME.